

## DER PHYSIK UND CHEMIE.

BAND LVI.

*I. Ueber den Quincunx, als Grundgesetz der Blattstellung im Pflanzenreiche;  
von Carl Friedrich Naumann.**§. I. Einleitung.*

Wenn man die Oberfläche einer Sigillarie oder eines Lepidodendron betrachtet, so muß man erstaunen über die regelmäßige Anordnung der Schilder und Narben, welche den Insertionspunkten der Blätter dieser vorweltlichen Pflanzenformen entsprechen. Ganz ähnliche Erscheinungen lassen die Triebe, Zweige und jungen Stämme vieler Coniferen der Jetzwelt wahrnehmen, auf deren Oberfläche die Blätter mit bewundernswerther Regelmäßigkeit gestellt sind. Dieselbe Regelmäßigkeit wiederholt sich in den Zapfen dieser Coniferen, deren abgeschlossene Form die Gesetzmäßigkeit der Anordnung ihrer Schuppen auf eine besonders überraschende Weise hervortreten läßt. Die Anlhoklinien und Periklinien der Syngenesisten (wie z. B. die Scheibe der Sonnenblume), die Kätzchen der Amentaceen, die Aehren vieler Gramineen zeigen gleichfalls in der Stellung ihrer Blümchen und Kelchblätter eine Regelmäßigkeit, welche bei näherer Betrachtung unwillkürlich die Bewunderung des Beschauers erregen muß.

Eine solche, allgemein durchgreifende und augenfällig hervortretende Gesetzmäßigkeit mußte nothwendig das Interesse der Botaniker in Anspruch nehmen, und es waren besonders Karl Schimper und Alexander Braun<sup>1)</sup>,

1) Schimper in Geigers Magazin der Pharmacie, 1830; und Braun in Verhandlungen der Kaiserlich Leopoldinisch-Carolinischen Akademie der Naturforscher, Bd. VII., 1831.

welche diesem höchst anziehenden Gegenstande ihre Aufmerksamkeit zuwendeten, und durch die genauere Untersuchung desselben zu eben so wichtigen als überraschenden Resultaten gelangten. Namentlich ist es dem Dr. Braun durch eine mehr mathematische Verfolgung dieser morphologischen Verhältnisse gelungen, die scheinbar so verwickelten Gesetze derselben auf einige höchst einfache Grundbegriffe zurückzuführen, und einen, fast für das ganze Pflanzenreich gültigen arithmetisch - geometrischen Kanon der Blattstellung aufzufinden.

Da ich nicht Botaniker bin, so könnte es wohl ammaßend erscheinen, wenn ich nach solchen, den Gegenstand fast erschöpfenden Leistungen mit einer nachträglichen Betrachtung desselben hervorzutreten wage. Indessen hoffe ich aus dem Grunde eine nachsichtige Beurtheilung zu finden, weil da, wo es sich um rein morphologische Verhältnisse handelt, auch der Mathematik eine allgemeine Berechtigung zugestanden werden muss, und weil meine Betrachtung im Wesentlichen auf dieselben Resultate hinausläuft, welche Braun in seiner Abhandlung aufgestellt hat. Die folgenden Mittheilungen machen daher auf nichts weiter Anspruch, als darauf, das Gebiet der schönen Entdeckungen Brauns von einem etwas verschiedenen Gesichtspunkte aus einer etwas allgemeineren mathematischen Auffassung zu unterwerfen.

Ich habe bereits in v. Leonhard's und Bronn's Jahrbuch darauf hingewiesen, wie die Gesetze der Blattstellung auch aus dem Begriffe des Quincunx abgeleitet werden können, sobald man diesen Begriff in seiner ganzen Allgemeinheit auffasst, und nicht bloß den römischen Quincunx, diese einfachste Form aller quincuncialen Anordnungen, im Auge behält.

Eine quincunciale Anordnung findet allemal da Statt, wo parallele (oder auch radiale, unter gleichen Winkeln geneigte) Reihen (Zeilen) von aequidistanten Punkten

in der Weise gegeben sind, daß die Punkte einer jeden einzelnen Reihe gegen die Punkte der Nebenreihen um einen bestimmten Theil der Punktdistanz verschoben sind. Setzt man die Distanz der Punkte innerhalb einer jeden Reihe  $= a$ , den Abstand oder das Intervall der einzelnen parallelen Reihen  $= b$ , und ist  $\frac{n}{m}$  ein Bruch, dessen Zähler höchstens halb so groß werden kann, als der Nenner, so ist der Quincunx dadurch gegeben, daß alle Punkte der zweiten Reihe gegen die der ersten Reihe um  $\frac{n}{m}a$  verschoben sind. Dabei kommt es für die Qualität der Erscheinung gar nicht auf die absoluten Werte, sondern lediglich auf das Verhältniß der beiden Größen  $a$  und  $b$  an.

Zwar ist nun in der Natur dieses Verhältniß veränderlich nicht nur in einer und derselben Species, sondern auch an einem und demselben Individuo. Allein es scheinen doch diese Schwankungen zwischen gewissen Gränen enthalten zu seyn, innerhalb welcher, wenn sie auch zum Theil sehr weit auseinander lagen, doch die wesentliche und charakteristische Erscheinungsweise der quincuncialen Anordnung keine auffallenden Störungen erleidet.

Das Wesentliche nämlich, was als die unmittelbare und nothwendige Folge einer jeden quincuncialen Anordnung in der Erscheinung hervortritt, sind die schrägen Reihen, welche die Zeilen unter gewissen Winkeln durchschneiden, und daher auf cylindrischen Stämmen und Zapfen als Schraubenlinien (auf scheibenförmigen Anthoklinen als Spirallinien) erscheinen. Diese schrägen oder diagonalen Reihen entfalten sich, nach Maßgabe der verschiedenen Werte von  $\frac{n}{m}$  und  $\frac{a}{b}$ , in mehr oder weniger grosser Anzahl, durchkreuzen sich nach sehr verschiedenen Richtungen, und fallen sogar in

den meisten Fällen weit deutlicher in die Augen, als die verticalen Reihen oder Zeilen. Schimper und Braun belegen sie mit dem deutschen Namen Wendel, wofür ich das in allen Sprachen zulässige Wort Strophe gebrauchen werde. Braun hat den Gesetzen dieser Wendel mit grossem Scharfsinn nachgespürt, und sehr einfache Regeln aufgefunden, um die, nur selten genau messbare Gröfse  $\frac{n}{m}$  aus der Anzahl der vorhandenen gleichartigen Wendel abzuleiten.

Diese Wendel oder Strophen sind aber doch nur als secundäre Phänomene, als bloße Consectarien der Fundamental-Erscheinung zu betrachten, als welche jedenfalls der, in den verticalen Reihen gegebene Quincunx angesehen werden muss. Dieses lehren nicht nur die cannelirten Sigillarien und Syringodendra, in welchen die eminente Bedeutung der verticalen Reihen so augenscheinlich hervortritt, dass es Niemandem einfallen wird, sie erst aus den Wendeln abzuleiten; es scheint uns auch die Richtung des Wachsthums der Pflanzen zunächst auf diese verticalen Reihen zu verweisen, und endlich noch der Umstand den Quincunx als den eigentlichen Ausgangspunkt für die Betrachtung der Blattstellung zu bezeichnen, dass in ihm die wirkliche Blattstellung zugleich mit der vereinzelten Blattstellung ihre vollkommene Erklärung findet.

Ich will nun im Folgenden versuchen, die Gesetze des Quincunx nach den beiden Hauptformen zu entwickeln, in denen er zunächst aufgefasst werden muss, und als welche 1) der parallelreihige Quincunx auf cylindrischer Oberfläche, so wie 2) der concentrische oder kreisförmige Quincunx zu betrachten seyn dürften.

#### I. Vom parallelreihigen Quincunx.

##### §. 2. Allgemeine Bestimmungen.

Sobald man cylindrisch oder sehr spitz conisch gestaltete Stamntheile vor sich hat, was namentlich bei den

fossilen Sigillarien und Lepidodendren und bei den jungen Coniferenstämmen der Jetzwelt als der gewöhnlichere Fall betrachtet werden kann, so ist es, vermöge der Form und developpabeln Oberfläche solcher Stammtheile erlaubt, den Quincunx selbst als einen parallelreihigen zu betrachten und sein Gesetz in der Ebene zu studiren<sup>1)</sup>). Dabei werden wir vor der Hand die Variabilität des Verhältnisses  $a:b$  außer Acht lassen, und solches vielmehr als constant betrachten können, wie es denn auch in der That innerhalb jeder kürzeren Distanz als ziemlich constant hervortritt, und selbst bei grösseren Schwankungen keine wesentlichen Veränderungen derjenigen Elemente der Erscheinung zur Folge hat, um deren Auffassung es sich zunächst handelt.

Wir denken uns also ein System paralleler, durch gleiche Intervalle ( $b$ ) getrennter Linien, Taf. I. Fig. 1., in welchen einzelne Punkte reihenförmig dergestalt verteilt sind, dass die Punkte jeder einzelnen Reihe um die Distanz  $a$  von einander abstehen, während sie gegen die Punkte der Nebenreihe um  $\frac{n}{m}a$  verschoben sind, wo bei  $n$  und  $m$  ganze Zahlen sind,  $n$  aber  $< m$  und höchstens  $= \frac{1}{2}m$  vorausgesetzt wird. Denken wir uns dieses Verhältniss von Reihe zu Reihe fortgesetzt, so erhalten wir die Vorstellung einer quincuncialen Anordnung in der größten Allgemeinheit. Die Figur zeigt das Bild einer solchen Anordnung für  $\frac{n}{m} = \frac{8}{21}$ , und  $a:b = 12:1$ ; Verhältnisse, unter denen der Quincunx bei *Lepidodendron aculeatum*, *Pinus picea*, *Pinus Abies*, *Pinus sylvestris* und vielen andern Pflanzen vorkommt.

Die Zahl  $\frac{n}{m}$ , als das wichtigste und eigentlich cha-

1) Bei denen, meist platt gedrückten Stammtheilen der Sigillarien und Lepidodendren bietet sich eine solche Betrachtungsweise von selbst dar.

rakterisirende Element einer jeden quincuncialen Anordnung, wollen wir künftig die Charakteristik des Quincunx nennen; es ist dies dieselbe Zahl, welche Braun die Divergenz der Grundwendel nannte.

Weil die Punkte einer jeden Reihe oder Zeile alle-mal um  $\frac{n}{m}a$  gegen die Punkte der vorhergehenden Reihe verschoben sind, so folgt, dass das Gesetz des Quincunx sich innerhalb der Zahl von  $m$  Intervallen vollständig erfüllen muss, oder, dass in der  $(m+1)$ ten Zeile genau dieselbe Lage der Punkte wiederkehren wird, welche in der ersten Zeile stattfindet. Die ganze quincunciale Anordnung wird also überhaupt in  $m$  Zeilen einen Cyclus vollendet haben, und sonach ist der Nenner des Bruches  $\frac{n}{m}$  als die eigentliche cyclische Zahl des Quincunx zu betrachten. In sehr vielen Fällen ist die Anordnung mit einem Cyclus geschlossen; in anderen Fällen dagegen wiederholt sich derselbe Cyclus mehre, ja, bisweilen sehr viele Male nach einander. Es scheint aber, dass solche Wiederholung immer nur nach einer ganzen Zahl von Cyclen möglich ist, weil die ganze Anordnung, sofern sie auf cylindrischen oder conischen Stämmen, Zweigen, Zapfen u. dgl. ausgebildet ist, eine in sich selbst zurücklaufende seyn muss, was sie offenbar nicht mehr seyn könnte, wenn ein unvollständiger Cyclus im Spiele wäre.

Ich unterscheide den Quincunx als einfachen und als zusammengesetzten Quincunx, je nachdem  $n=1$  oder  $>1$  ist, weil im ersten Falle die ganze Erscheinung mit einer weit gröfseren Einfachheit hervortritt, als im zweiten Falle. Als die einfachste Varietät des einfachen Quincunx ist der bekannte römische Quincunx zu betrachten, für welchen  $\frac{n}{m}=\frac{1}{2}$  ist.

Da die Eigenschaften des einfachen Quincunx zu-

gleich mit aufgefunden werden, wenn wir diejenigen des zusammengesetzten Quincunx nachweisen können, so wenden wir uns sogleich zu dieser allgemeinen Betrachtung des Gegenstandes.

### §. 3. Bestimmung der verschiedenen Strophen des zusammengesetzten Quincunx.

Das Wichtigste, was wir zunächst betrachten müssen, sind die mancherlei schrägen Reihen, die Wandel oder Strophen des Quincunx. Man kann bei der Aufsuchung und Bestimmung derselben verschiedene Wege einschlagen; man kann z. B., von irgend einem der Punkte ausgehend, zuvörderst die, nach den Punkten der ersten Nebenzeile, dann die, nach den Punkten der nächstfolgenden Nebenzeile laufenden Strophen bestimmen, u. s. w. Es scheint jedoch in vieler Hinsicht bequemer, die Bestimmung nicht unmittelbar von den Zeilen oder verticalen Reihen, sondern von denjenigen Strophen abhängig zu machen, welche sich gewissermaßen als die Fundamentalstrophen der ganzen Anordnung ergeben.

Wenn wir nämlich irgend einen Punkt *A* (Fig. 1.) einer verticalen Reihe mit dem nächst gelegenen Punkte *B* der Nebenreihe verbinden, welcher gegen ihn um  $\frac{n}{m}$  verschoben ist, so erhalten wir eine Linie, in deren weiteren Verlaufe eine ganze Reihe von Punkten gegeben ist; auch sieht man leicht, daß es ein ganzes System von dergleichen, unter einander parallelen Reihen geben muß. Diese Reihen sind nun die ersten und wichtigsten Strophen; sie bilden das nächste Resultat der quincuncialen Anordnung, und wir wollen sie daher mit dem Namen der Archistrophen belegen.

In Bezug auf die Richtung, nach welcher diese Archistrophen aufsteigen, ist ein wichtiger (jedoch, nach Braun's Untersuchungen, nicht specifisch wesentlicher) Unterschied zu berücksichtigen, wonach man den

ganzen Quincunx als rechts oder links aufsteigend (*dextrorum aut sinistrorum scandens*) bezeichnen kann. Um dieses Verhältnis richtig zu bestimmen, hat, wie schon De Candolle und Braun gelehrt haben, der Beobachter sich selbst in der Axe des Stammes, Zweiges, Zapfens u. s. w. aufrecht zu denken, mit dem Gesichte nach der Außenfläche desselben gewendet; je nachdem nun bei solcher Vorstellung die Archistrophen nach der rechten oder linken Hand des Beobachters zu aufsteigen, sind sie, und folglich der ganze Quincunx, als rechts oder links aufsteigend zu bezeichnen.

Die Bestimmung der übrigen secundären Strophen erfordert folgende Vorbereitung. Man denke sich durch irgend einen der Punkte, z. B. durch den Punkt *A* (Taf. I. Fig. 1.), ein rechtwinkliches Axensystem gelegt, für welches die durch *A* gehende verticale Linie oder Zeile als Axe der *x*, die auf ihr rechtwinklige Linie *AR* als Axe der *y* gelten soll. Man setze ferner denjenigen Quadranten, innerhalb dessen die Archistrophe *AB* aufsteigt, als den Quadranten der positiven *x* und positiven *y*. Nennen wir die, durch den Ausgangspunkt *A* gehende Archistrophe die erste Archistrophe, so können wir die darunter liegende Archistrophe *A'B'* als zweite, die nächstfolgende *A''B''* als dritte Archistrophe unterscheiden, u. s. w.

Zieht man nun von *A* aus nach allen Punkten dieser verschiedenen Archistrophien gerade Linien, so werden solche Linien im Allgemeinen die Richtungen aller möglichen secundären Strophen bestimmen.

Vor allen Dingen ist es jetzt nöthig, diese verschiedenen secundären Strophen mit angemessenen Benennungen zu belegen, um sie von einander unterscheiden zu können. Wir wollen daher sämmtliche, durch Punkte der zweiten Archistrophe *A'B'* bestimmte Strophen, Protostrophen nennen, und solche, wie sie der Reihe nach durch die Punkte *B'*, *C'*, *D'* u. s. w. bestimmt

werden, als Protostrophe der ersten, zweiten, dritten Ordnung u. s. w. unterscheiden. Auf gleiche Weise nennen wir sämmtliche, durch Punkte der dritten Archistrophe  $A''B''$  gehende Strophen Deuterostrophen, und unterscheiden solche als Deuterostrophen der ersten, zweiten, dritten Ordnung u. s. w., wie sie successiv durch die Punkte  $B'', C'', D''$  u. s. w. bestimmt werden. Die ferneren Strophen wollen wir eben so Tritostrophen, Tetartostrophen u. s. w. nennen, und die Ordnungszahlen der sie bestimmenden Punkte unterscheiden. Die um 1 verminderte Ordinalzahl derjenigen Archistrophe, nach welcher irgend eine secundäre Strophe läuft, bestimmt also die Classe, und die Ordinalzahl des Punktes in solcher Archistrophe bestimmt die Ordnung der Strophe. Wir wollen diesen Punkt künftig den Bestimmungspunkt der Strophe nennen, und seine Coordinaten  $x$  und  $y$  allgemein mit  $\alpha$  und  $\beta$  bezeichnen.

Man überzeugt sich leicht, dass allgemein der  $p$ te Punkt der  $(q-1)$ ten Archistrophe durch die Coordinaten

$$\alpha = \frac{pn - qm}{m} a$$

$$\beta = pb$$

bestimmt ist.

Die, nach solchem Punkte von  $A$  auslaufende Strophe ist, ihrer Aufsteigungsrichtung nach, mit den Archistropfen entweder gleichsinnig oder widersinnig, je nachdem sich die Vorzeichen der Coordinaten  $\alpha$  und  $\beta$  bestimmen. Sie hat gleichsinniges Aufsteigen mit den Archistropfen, wenn beide, sowohl  $\alpha$  als  $\beta$  positiv, oder auch negativ sind; sie hat widersinniges Aufsteigen, wenn  $\alpha$  negativ und  $\beta$  positiv, oder umgekehrt, wenn  $\alpha$  positiv und  $\beta$  negativ ist.

In dieser Hinsicht ist noch zu bemerken, dass eigentlich obere und untere Strophen unterschieden werden müssen, je nachdem wir, von der Grundzeile des Punk-

tes *A* ausgehend, die Punkte der Archistrophien aufwärts oder abwärts zählen. Alle Strophen, deren Bestimmungspunkte *B'*, *C'* u. s. w. von der Grundzeile aus aufwärts liegen, sind obere, und alle Strophen, deren Bestimmungspunkte *B'\_1*, *C'\_1* u. s. w. von der Grundzeile aus abwärts liegen, sind untere Strophen. Gewöhnlich hat man es nur mit oberen Strophen zu thun, weshalb wir auch immer solche verstehen wollen, wenn von Strophen schlechthin die Rede ist, und die unterscheidenden Prädicate *obere* und *untere* nur dann gebrauchen, wenn eine untere Strophe in Betracht kommt. Für jede solche untere Strophe ist die Ordnungszahl *p* negativ zu nehmen.

#### §. 4. Bestimmungspunkte und Selbstständigkeit der Strophen.

Aus den oben stehenden allgemeinen Werthen von  $\alpha$  und  $\beta$  lässt sich nun folgende tabellarische Uebersicht der Bestimmungspunkte der Strophen ableiten, welche wir jedoch nur bis zur vierten Classe ausführen wollen.

	Protostrophen.	Deuterostrophen.	Tritostrophen.	Tetartostrophen.
Der 1ten Ordnung. $\left\{ \begin{array}{l} \alpha = \\ \beta = \end{array} \right.$	$\frac{n-m}{m}a$	$\frac{n-2m}{m}a$	$\frac{n-3m}{m}a$	$\frac{n-4m}{m}a$
	$b$	$b$	$b$	$b$
Der 2ten Ordnung. $\left\{ \begin{array}{l} \alpha = \\ \beta = \end{array} \right.$	$\frac{2n-m}{m}a$	$\frac{(2n-m)}{m}a$	$\frac{2n-3m}{m}a$	$\frac{2(n-2m)}{m}a$
	$2b$	$2b$	$2b$	$2b$
Der 3ten Ordnung. $\left\{ \begin{array}{l} \alpha = \\ \beta = \end{array} \right.$	$\frac{3n-m}{m}a$	$\frac{3n-2m}{m}a$	$\frac{3(n-m)}{m}a$	$\frac{3n-4m}{m}a$
	$3b$	$3b$	$3b$	$3b$
Der 4ten Ordnung. $\left\{ \begin{array}{l} \alpha = \\ \beta = \end{array} \right.$	$\frac{4n-m}{m}a$	$\frac{2(2n-m)}{m}a$	$\frac{4n-3m}{m}a$	$\frac{4(n-m)}{m}a$
	$4b$	$4b$	$4b$	$4b$

	Protostrophen.	Deuterostrophen.	Tritostrophen.	Tetartostrophen.
Der 5ten Ordnung. $\left\{ \begin{array}{l} \alpha = \\ \beta = \end{array} \right.$	$\frac{5n-m}{m}a$	$\frac{5n-2m}{m}a$	$\frac{5n-3m}{m}a$	$\frac{5n-4m}{m}a$
Der 6ten Ordnung. $\left\{ \begin{array}{l} \alpha = \\ \beta = \end{array} \right.$	$\frac{6n-m}{m}a$	$\frac{2(3n-m)}{m}a$	$\frac{3(2n-m)}{m}a$	$\frac{2(3n-2m)}{m}a$
Der 7ten Ordnung. $\left\{ \begin{array}{l} \alpha = \\ \beta = \end{array} \right.$	$\frac{7n-m}{m}a$	$\frac{7n-2m}{m}a$	$\frac{7n-3m}{m}a$	$\frac{7n-4m}{m}a$
Der 8ten Ordnung. $\left\{ \begin{array}{l} \alpha = \\ \beta = \end{array} \right.$	$\frac{8n-m}{m}a$	$\frac{2(4n-m)}{m}a$	$\frac{8n-3m}{m}a$	$\frac{4(2n-m)}{m}a$
Der 9ten Ordnung. $\left\{ \begin{array}{l} \alpha = \\ \beta = \end{array} \right.$	$\frac{9n-m}{m}a$	$\frac{9n-2m}{m}a$	$\frac{3(3n-m)}{m}a$	$\frac{9n-4m}{m}a$
Der 10ten Ordnung. $\left\{ \begin{array}{l} \alpha = \\ \beta = \end{array} \right.$	$\frac{10n-m}{m}a$	$\frac{2(5n-m)}{m}a$	$\frac{10n-3m}{m}a$	$\frac{2(5n-2m)}{m}a$
u. s. w.	u. s. w.	u. s. w.	u. s. w.	u. s. w.

Da nun ein jeder Bestimmungspunkt, dessen beide Coordinaten  $\alpha$  und  $\beta$  gleichzähliges Multipla der Coordinaten irgend eines anderen Bestimmungspunktes sind, mit diesem letzteren Punkte nothwendig zu einer und derselben Strophe gehören muss, so werden alle diejenigen Strophen, deren Coordinatwerthe  $\alpha$  in der vorstehenden Tabelle mit eingeklammerten Faktoren versehen sind, mit irgend einer Strophe aus einer der vorhergehenden Klassen zusammenfallen müssen, und folglich keine neue und selbstständige Erscheinung bilden.

Hieraus ergeben sich folgende, für eine jede quincunciale Anordnung ganz allgemein gültige Regeln.

Mit den Protostrophien der ersten Ordnung sind identisch die Deuterostrophien der zweiten Ordnung, die Tritostrophien der dritten Ordnung u. s. w.

Mit den Protostrophien der zweiten Ordnung sind identisch die Deuterostrophien der vierten Ordnung, die Tritostrophien der sechsten Ordnung u. s. w.

Mit den Protostrophien der dritten Ordnung sind identisch die Deuterostrophien der sechsten Ordnung, die Tritostrophien der neunten Ordnung, die Tetartostrophien der zwölften Ordnung u. s. w.

Mit den Deuterostrophien der ersten Ordnung sind identisch die Tetartostrophien der zweiten Ordnung, die Hektostrophien der dritten Ordnung u. s. w.

Die Deuterostrophien der zweiten Ordnung fallen aus, da sie mit den Protostrophien der ersten Ordnung zusammenfallen.

Mit den Deuterostrophien der dritten Ordnung sind identisch die Tetartostrophien der sechsten Ordnung, die Hektostrophien der neunten Ordnung u. s. w.

Die Deuterostrophien der vierten Ordnung fallen aus, weil sie mit den Protostrophien der zweiten Ordnung identisch sind.

Die Deuterostrophien der fünften Ordnung sind identisch mit den Tetartostrophien der zehnten Ordnung, den Hektostrophien der funfzehnten Ordnung u. s. w.

Man wird diese Folgerungen leicht für die Tritostrophien, Tetartostrophien u. s. w. fortsetzen können, was jedoch für die Anwendung nur selten einigen Werth haben dürfte, weil es die Protostrophien und Deuterostrophien sind, welche in den meisten Fällen allein einige Wichtigkeit für die Erscheinungsweise des Quincunx haben. Namentlich haben die Protostrophien, als die durch alle Klassen hindurchgreifenden Glieder, die größte Wichtigkeit.

Noch besser lassen sich diese Resultate über die Selbstständigkeit der Strophen übersehen, wenn man sie folgendermassen zusammenstellt.

Die Protostrophen sind durchaus selbstständig.

Von den Deuterostrophen sind nur die der ungeradzähligen oder  $(2g \pm 1)$ ten Ordnungen selbstständig, während alle von geradzähliger Ordnung schon in den Protostrophen enthalten sind.

Von den Tritostrophen kommen alle die der drittzähligen Ordnungen in Wegfall, weil sie schon in den Protostrophen enthalten sind, und es treten nur die der  $(3g \pm 1)$ ten Ordnungen<sup>1)</sup> als selbstständige auf; oder auch, die  $p$ te Ordnung ist nur dann selbstständig, wenn entweder  $\frac{1}{3}(p - 1)$ , oder  $\frac{1}{3}(p + 1)$  eine ganze Zahl ist.

Von den Tetartastrophen kommen alle die der viertzähligen Ordnungen in Wegfall, weil sie schon in den Protostrophen gegeben sind; außerdem aber fallen auch die der 2ten, 4ten, 6ten, überhaupt der  $2(2g \pm 1)$ ten Ordnung weg, weil solche mit den ungeradzähligen Deuterostrophen identisch sind. Als neue und selbstständige Strophen bleiben daher nur die der ungeradzähligen Ordnungen übrig.

Von den Pemptostrophen kommen nur alle die der fünftzähligen Ordnungen in Wegfall, während die übrigen selbstständig sind. Indessen ist es unnöthig, diese Betrachtung so weit und noch weiter fortzuführen, daher wir sie hier abbrechen wollen.

Sieht man  $m$  und  $m - n$  als die ersten Glieder einer abnehmenden arithmetischen Reihe an, so erhält man durch Aufsuchung der nächsten Glieder folgende Reihe, für deren Glieder ich gleich nebenstehend die entsprechenden Werthe in der Voraussetzung, dass  $m = 21$ , und  $n = 8$  ist, gestellt habe.

1) Unter  $g$  wird allemal irgend eine ganze Zahl verstanden.

<b>1.</b>	<b>Glied</b>	<b><math>m</math></b>	<b>21</b>
<b>2.</b>		<b><math>m-n</math></b>	<b>13</b>
<b>3.</b>	-	<b><math>n</math></b>	<b>8</b>
<b>4.</b>	-	<b><math>m-2n</math></b>	<b>5</b>
<b>5.</b>	-	<b><math>3n-m</math></b>	<b>3</b>
<b>6.</b>	-	<b><math>2m-5n</math></b>	<b>2</b>
<b>7.</b>	-	<b><math>8n-3m</math></b>	<b>1</b>
<b>8.</b>	-	<b><math>5m-13n</math></b>	<b>1</b>
<b>9.</b>	-	<b><math>21n-8m</math></b>	<b>0</b>

Dies ist die von Braun aufgefundene Reihe, deren Glieder für so viele Pflanzen von Wichtigkeit sind.

#### §. 5. Coordinationszahl oder Zähligkeit der Strophen.

Jede Strophe des Quincunx ist innerhalb seines einmaligen Cyclus in einer bestimmten Anzahl vorhanden, und alle dergleichen coordinirte Strophen bilden ein System, dessen cyclische Zahl von Braun die Coordinationszahl genannt wird. Diese Zahl ist von solcher Wichtigkeit, dass Braun selbst die Nomenclatur der Strophen auf sie gegründet hat, indem er die verschiedenen Wendel nach ihrer Zähligkeit, als die 3zähligen, 8zähligen u. s. w. unterscheidet.

Um diese Coordinationszahl eines Strophensystems zu finden, braucht man nur den horizontalen Abstand je zweier, zunächst auf einander folgender Strophen zu berechnen, und durch diesen Abstand die Breite des Cyclus, welche allemal =  $mb$  ist, zu dividiren; der Quotient bestimmt unmittelbar die Anzahl der Strophen innerhalb eines Cyclus.

Den horizontalen Abstand der Strophen irgend eines Systemes findet man aber leicht, sobald man, außer dem Bestimmungspunkte der ersten (vom Punkte *A* auslaufenden) Strophe, noch einen derjenigen beiden Punkte kennt, durch welchen ihre beiden Nebenstrophen laufen. Da wir die Archistrophen von oben nach unten gezählt haben, so ist es gut, wenn wir, der Consequenz

wegen auch in jedem andern Strophensysteme allemal die untere Nebenstrophe der ersten (von dem Punkte  $A$  auslaufenden) Strophe berücksichtigen. Setzen wir nun die Coordinaten desjenigen Punktes, durch welchen diese untere Nebenstrophe läuft,  $x=P$  und  $y=Q$ , so erhalten wir folgende Bestimmungen für die verschiedenen Strophen-Klassen.

**Archistropfen.** Für die erste Archistrophe sind die Coordinaten des bestimmenden Punktes:

$$\alpha = \frac{n}{m}a, \text{ und } \beta = b$$

und die Coordinaten eines der Punkte, durch welchen die zweite Archistrophe läuft (z. B. des Punktes  $A''$ )

$$P = -a \quad Q = o$$

**Protostropfen.** Für die erste Protostrophe der  $p$ ten Ordnung sind allgemein die Coordinaten des Bestimmungspunktes:

$$\alpha = \frac{pn-m}{m}a, \quad \beta = pb$$

und die Coordinaten eines der Punkte, durch welchen ihre untere Nebenstrophe läuft:

$$P = \frac{(p-1)n-m}{m}a$$

$$Q = (p-1)b$$

Es lässt sich leicht nachweisen, dass auch dieselbe Nebenstrophe jedenfalls durch den Punkt gehen muss, dessen Coordinaten:

$$P = -\frac{n}{m}a, \text{ und } Q = -b$$

sind, daher man sich auch dieser Coordinaten bedienen kann.

**Deuterostropfen.** Für die erste Deuterostrophe der  $p$ ten Ordnung sind allgemein die Coordinaten des Bestimmungspunktes:

$$\alpha = \frac{pn-2m}{m}a, \quad \beta = pb$$

und die Coordinaten des Bestimmungspunktes der unteren Nebenstrophe:

$$P = \frac{(p-1)n-2m}{2m} a$$

$$Q = \frac{1}{2}(p-1)b$$

Hierbei ist zu bemerken, dass, weil der Werth von  $Q$  allemal ein ganzzahliges Multiplum von  $b$  seyn muss, (während doch alle geradzähligen Werthe von  $p$  einen Bruchwerth für  $Q$  geben) durch diese Formeln nur die Deuterostrophen von ungeradzähliger Ordnung getroffen werden; was auch mit der Natur der Sache völlig übereinstimmt, da wir oben gesehen haben, dass alle Deuterostrophen von geradzähliger Ordnung mit den Protostrophen zusammenfallen, und folglich mit ihnen zugleich ihre Erledigung gesunden haben.

**Tritostrophen.** Für die erste Tritostrophe der  $p$ ten Ordnung sind allgemein die Coordinaten des Bestimmungspunktes:

$$\alpha = \frac{pn-3m}{m} a, \quad \beta = pb$$

und die Coordinaten des Punktes, durch welchen ihre untere Nebenstrophe läuft:

$$P = \frac{(p-1)n-3m}{3m} a$$

$$Q = \frac{1}{3}(p-1)b$$

oder auch:

$$P = \frac{(2p-1)n-6m}{3m} a$$

$$Q = \frac{1}{3}(2p-1)b$$

Diese doppelte Form, in welcher die Werthe von  $P$  und  $Q$  auftreten, hat ihren Grund darin, dass nach dem Obigen alle drittzähligen Tritostrophen ausfallen, indem sie mit den Protostrophen identisch sind. Daher giebt auch jeder drittzählige Werth von  $p$  (oder  $p=3g$ ) gar kein Resultat, weil die entsprechenden Strophen gar nicht selbstständig existiren. Die Formeln geben nämlich nur dann

dann ein wirkliches Resultat, wenn der Werth von  $Q$  ein ganzzähliges Multiplum von  $b$  ist; da nun zwischen je zwei zunächst auf einander folgenden drittzähligen Strophen zweierlei verschiedene andere Strophen enthalten sind, so muss es auch für  $P$  und  $Q$  zweierlei Ausdrücke geben. Man hat aber in jedem besonderen Falle allemal denjenigen Ausdruck zu wählen, welcher für  $Q$  ein ganzzähliges Multiplum von  $b$  giebt. So sind z. B. für  $p=4$  die beiden ersten Ausdrücke, für  $p=2$  die beiden letzteren Ausdrücke zu benutzen.

Auf ähnliche Weise bestimmen sich die Werthe von  $P$  und  $Q$  für die Strophen der folgenden Klassen; weil aber diese niemals oder nur höchst selten in Rücksicht kommen dürften, so wollen wir die Betrachtung hiermit abbrechen.

Die allgemeinen (auch für die Tetartostrophen gültigen) Werthe von  $P$  und  $Q$  sind, wenn  $p$  die Ordnung und  $q$  die Klasse bestimmt:

$$P = \frac{(p-1)n - qm}{qm} a$$

$$Q = \frac{(p-1)b}{q} a$$

oder auch:

$$P = \frac{[(q-1)p-1]n - q(q-1)m}{qm} a$$

$$Q = \frac{[(q-1)p-1]b}{q} a$$

### §. 6. Fortsetzung.

Nachdem wir in dem vorigen §. die Bestimmungspunkte der unteren Nebenstrophe für irgend eine beliebige erste Strophe aus den ersten vier Klassen aufgefunden haben, können wir nun zur Berechnung ihres horizontalen Abstandes schreiten.

Es waren  $\alpha$  und  $\beta$  die Coordinaten des Bestimmungspunktes der ersten Strophe,  $P$  und  $Q$  die Coordinaten

des Bestimmungspunktes ihrer Nebenstrophe. Da nun beide Strophen einander parallel sind, so hat man nur die Gleichung der Nebenstrophe aufzusuchen, und es wird ihr, in der Axe der  $\gamma$  liegender Parameter der gesuchte Horizontalabstand seyn.

Die durch den Punkt  $(\alpha\beta)$  gegebene erste Strophe hat die Gleichung:

$$\frac{x}{\alpha} - \frac{y}{\beta} = 0$$

Da ihr die Nebenstrophe parallel ist, so wird diese allgemein die Gleichung:

$$\frac{x}{\alpha} - \frac{y}{\beta} = 1$$

haben; und da dieselbe Nebenstrophe zugleich durch den Punkt  $(PQ)$  geht, so wird:

$$\frac{x}{\alpha} - \frac{y}{\beta} = \frac{P}{\alpha} - \frac{Q}{\beta}$$

oder auch:

$$\frac{x\beta}{P\beta - Q\alpha} - \frac{y\alpha}{P\beta - Q\alpha} = 1$$

die gesuchte Gleichung der Nebenstrophe seyn.

Der Horizontalabstand  $H$  irgend zweier Nebenstrophen des gegebenen Strophensystems wird hiernach:

$$H = \frac{Q\alpha - P\beta}{\alpha}$$

Da nun die Breite des Cyclus  $= mb$  ist, so bestimmt sich endlich  $c$ , oder die Coordinationszahl des Strophensystems durch:

$$c = \frac{mb\alpha}{Q\alpha - P\beta}$$

Substituirt man nun für  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $P$  und  $Q$  entweder die besonderen Werthe, welche ihnen in den einzelnen Klassen der Strophen zukommen, oder auch die allgemeinen Werthe, welche zu Ende des letzten §. stehen, so erhält man jedenfalls:

$$c = \frac{m\alpha}{\alpha}$$

mithin ganz allgemein für die Strophen der  $p$ ten Ordnung und  $q$ ten Klasse:

$$c = pn - qm$$

Es ist daher für sämmtliche Strophen die Coordinationszahl gleich der Coordinate  $\alpha$  ihres Bestimmungspunktes, multiplicirt mit  $\frac{m}{a}$ . Dies ist eines der von Braun aufgefundenen Gesetze.

Ist der Werth von  $c$  positiv, so hat die entsprechende Strophe gleichsinniges, ist er negativ, so hat sie widersinniges Aufsteigen mit den Archistrophen.

Dividirt man  $m$  durch  $c$ , so wird:

$$h = \frac{m}{c} = \frac{m}{pn - qm}$$

die Abstandszahl des gegebenen Strophensystems, oder diejenige Zahl, welche, mit  $b$  multiplicirt, den horizontalen Abstand je zweier Nebenstrophen bestimmt.

#### §. 7. Bestimmung von $\frac{n}{m}$ aus den Coordinationszahlen.

Die Bestimmung der Charakteristik  $\frac{n}{m}$  wird nicht immer hinreichend genau durch unmittelbare Messung zu erlangen seyn. Namentlich gilt dies für den zusammengesetzten Quincunx, bei welchem es auf Kenntniß zweier Zahlen  $m$  und  $n$  ankommt, während der einfache Quincunx, besonders bei kleineren Werthen von  $m$ , sehr leicht zu bestimmen ist, wenn man die in einer Horizontal-Linie liegenden Punkte aufsucht. Es hat die Schwierigkeit der Auffindung der Charakteristik ihren Grund zum Theil darin, daß das Verhältniß von  $a:b$  in der Wirklichkeit ein mehr oder weniger veränderliches ist, selbst innerhalb geringer Längen, so daß der selbe aliquote Theil von  $a$  nach oben und unten mit verschiedener Größe auftritt. Zwar ist bisweilen auf ansehnliche Längen eine solche Beständigkeit der Größe

a vorhanden, daß man eine approximative Bestimmung von  $\frac{n}{m}$  durch Messung zu geben vermag. Allein Braun machte schon aufmerksam darauf, wie unsicher diese directe Bestimmung deshalb werden könne, weil die verschiedenen, an einer und derselben Species vorkommenden Werthe von  $\frac{n}{m}$  einander oft sehr nahe liegen; wie

z. B. in den Coniferen die Werthe  $\frac{9}{11}$ ,  $\frac{13}{14}$ ,  $\frac{21}{23}$ .

Dafür hat Braun gezeigt, wie die Coordinationszahlen der Strophen ein vortreffliches Mittel an die Hand geben, um die Charakteristik mit großer Genauigkeit durch eine bloße Abzählung zweier beliebiger Strophen-systeme zu bestimmen.

Sobald wir nämlich von zwei verschiedenen Strophen-systemen nicht nur die Klassenzahlen  $q$  und  $q'$ , so wie die Ordnungszahlen  $p$  und  $p'$ , sondern auch die Coordinationszahlen  $c$  und  $c'$  kennen, so sind alle, zur Bestimmung der Charakteristik erforderlichen Elemente gegeben.

Nach denen, zu Ende des vorigen Paragraph aufgefundenen Formeln ist nämlich:

$$c = pn - qm$$

und ebenso:

$$c' = p'n - q'm,$$

folglich wird:

$$\frac{n}{m} = \frac{cq' - c'q}{cp' - c'p}$$

Eine aufmerksame Betrachtung des Quincunx führt sogleich auf die Werthe von  $p$ ,  $q$ ,  $p'$  und  $q'$ , und zwar um so leichter, da man in den meisten Fällen nur Prostrostrophen oder höchstens Deuterostrophen zu berücksichtigen hat. Die Werthe von  $c$  und  $c'$  aber lassen sich sehr leicht durch unmittelbare Abzählung der zu einem Cyclus gehörigen Strophen in horizontaler Richtung (rund um den Stamm oder Zapfen) auffinden.

Man wird also mit der größten Leichtigkeit und Sicherheit zum Ziele gelangen. Nur hat man darauf zu achten, ob die beiden Strophen gleichsinnig oder widersinnig aufsteigen, in welchem letztern Falle entweder  $c$  oder  $c'$  negativ zu nehmen ist.

Der in Taf. I. Fig. 1. abgebildete Quincunx von *Lepidodendron aculeatum* lässt z. B. auf den ersten Blick erkennen, dass innerhalb eines vollständigen Cyclus die Protostrophen der zweiten Ordnung in der Zahl 5, die Protostrophen der dritten Ordnung in der Zahl 3 vorhanden sind; auch sieht man, dass beide Strophen widersinniges Aufsteigen haben; es ist also:

$$c = -5, \quad c' = 3$$

$$p = 2, \quad p' = 3$$

$$q = 1, \quad q' = 1$$

und folglich wird  $\frac{n}{m} = \frac{8}{11}$ .

Macht man die Bestimmung von den Protostrophen der zweiten Ordnung und den Deuterostrophen der fünften Ordnung abhängig, welche beide gleichsinniges Aufsteigen haben, während die letzteren in der Zahl 2 vorhanden sind, so wird:

$$c = 5, \quad c' = 2$$

$$p = 2, \quad p' = 5$$

$$q = 1, \quad q' = 2$$

und abermals  $\frac{n}{m} = \frac{8}{11}$ .

Nach dieser Methode kann man die quincunciale Anordnung auf den jungen Stämmen so wie auf den Zapfen der verschiedenen Species von *Pinus* mit eben so viel Leichtigkeit als Sicherheit bestimmen, und wird gewöhnlich  $\frac{8}{11}$  oder  $\frac{1}{3}\frac{2}{3}$  als diejenigen Zahlen finden, welchen diese Anordnung unterworfen ist. Die erste Nachweisung dieser Bestimmungsmethode der Charakteristik ist ohne Zweifel eines der schönsten Resultate der Braunschen Untersuchungen.

Erhält man für  $\frac{n}{m}$  einen Bruch, dessen Zähler und Nenner gemeinschaftlich durch 2, 3 u. s. w. theilbar sind, so ist dies ein Beweis, dass sich der Cyclus zweimal, dreimal u. s. w. wiederholt, und dann ist der gefundene Bruch in seinem einfachsten numerischen Ausdrucke als die eigentliche Charakteristik des Quincunx anzusehen. So würde z. B.  $\frac{1}{4}\frac{6}{2}$  eine Ausbildung des Quincunx nach  $\frac{8}{1}$  in zweimaligem Cyclus anzeigen.

Braun hat gezeigt, dass bei einer und derselben Species verschiedene Werthe von  $\frac{n}{m}$  vorkommen können, obgleich es scheint, dass sich allemal einer dieser Werthe gewissermaßen als Normalwerth ansehen lässt. So fand er z. B. an *Pinus Abies* und *Pinus sylvestris* gewöhnlich  $\frac{8}{1}$  und  $\frac{1}{3}\frac{2}{3}$ , aber auch  $\frac{2}{3}\frac{1}{3}$ , ja, an ganz jungen Pflänzchen sogar  $\frac{5}{1}$  und  $\frac{8}{5}$ . Es scheint dies darin seinen Grund zu haben, dass die Natur aus der Richtung der normalen Grundzeilen in die der nächst anliegenden Strophen der ersten Ordnung überspringen kann, und wohl sogar überspringen muss, wenn die Dimensionen des Zweiges oder Stammes entweder zu klein oder zu groß sind, als dass sich das eigentliche Grundverhältniss ausbilden könnte. Dann wird sich die entsprechende Strophe in die verticale Richtung werfen, und der Quincunx selbst nach einem andern Gesetze, weil nach einer anderen Charakteristik, ausgebildet zeigen. Diese abgeleiteten Varietäten des Quincunx werden jedoch immer mit der Normal-Varietät in einem bestimmten Zusammenhange stehen. Für den Normal-Quincunx nach  $\frac{8}{1}$  ergeben sich z. B. folgende abgeleitete Varietäten, je nachdem diese oder jene Strophe der ersten Ordnung vertical wird; es liefert:

die Archistrophe einen Quincunx nach

 $\frac{8}{8}$ 

die Protostrophe der ersten Ordnung

 $\frac{5}{3}$ 

die Deuterostrophe der ersten Ordnung

 $\frac{1}{3}\frac{3}{4}$ 

die Tritostrophe der ersten Ordnung

 $\frac{2}{3}\frac{1}{5}$

welches die von Braun beobachteten Zahlen sind. Die unteren Protostrophen und die unteren Deuterostrophen der ersten Ordnung liefern noch außerdem die Werthe  $\frac{6}{29}$  und  $\frac{2}{30}$  u. s. w. Ueberhaupt bildet ein jedes Strophensystem in sich selbst abermals einen Quincunx, dessen Zeilen jedoch nicht vertical, sondern schräg gestellt sind, und es bedarf daher nur des Ueberspringens in die verticale Richtung, um den normalen Quincunx in einen andern zu verwandeln. Dass aber ein solches Ueberspringen am leichtesten für die Strophen der ersten Ordnung eintreten kann, liegt wohl in der Natur der Sache.

#### §. 8. Eminente oder vorherrschende Strophen.

Unter den zahllosen Strophen, welche sich namentlich im zusammengesetzten Quincunx nachweisen lassen, sind es immer einige, welche, nach Maßgabe der verschiedenen Werthe von  $m$ ,  $n$ ,  $a$  und  $b$ , einen besonders eminenten Charakter besitzen, am meisten in die Augen fallen, und daher die Physiognomie der ganzen Erscheinung vorzugsweise bestimmen. Sie sind gewissermaßen als die charakteristischen Lineamente dieser Physiognomie zu betrachten, und deshalb mit allem Rechte als **eminente oder vorherrschende Strophen** zu bezeichnen. In Taf. I. Fig. 1. geben sich z. B. die Protostrophen der zweiten und dritten Ordnung als dergleichen eminenten Strophen zu erkennen; nächst ihnen sind es die Archistrophen und die Deuterostrophen der fünften Ordnung, welche sich am meisten geltend machen. Im einfachen Quincunx sind die Archistrophen gewöhnlich, im zusammengesetzten Quincunx aber nicht immer als eminent zu betrachten.

Man sieht leicht, auf welches Verhältnis sich dieser mehr oder weniger eminenten Charakter der Strophen eigentlich gründet. Es ist die Distanz der einzelnen Punkte innerhalb der verschiedenen Strophen, oder die Grösse  $\sqrt{\alpha^2 + \beta^2}$ , von welcher dieser Werth derselben

abhängig seyn müs. Diejenigen Strophen werden sich als die bedeutsamsten hervorheben, in welchen die Punkte am nächsten beisammen liegen, oder die kleinste gegenseitige Distanz besitzen.

Weil wir es bei jeder quincuncialen Anordnung mit einzeln stehenden Punkten, also mit discontinuirlichen Elementen zu thun haben, so lassen sich freilich die gewöhnlichen Gesetze für die Bestimmung des Minimums gar nicht in Anwendung bringen. Denn, wollte man auch den allgemeinen Ausdruck der Punktdistanz  $\sqrt{\alpha^2 + \beta^2}$  differentiiren, und den Bedingungswert des Minimums ableiten, so würde man nie auf etwas Anderes gelangen, als, auf die Normale aus dem Anfangspunkte  $A$  auf die betreffende Archistrophe, welche Linie doch nur in ganz besonderen Fällen einen wirklichen Punkt des Quincunx treffen kann.

Indessen werden wir doch von dieser Normale Gebrauch machen können, um wenigstens in jedem einzelnen Falle die Bestimmung der vorherrschenden Strophen zu erlangen. Denkt man sich nämlich aus dem Mittelpunkte des Axensystems (also aus dem Punkte  $A$  in Taf. I. Fig. 1.) eine Normale  $AN$  auf die Archistrophen gezogen, so ist einleuchtend, dass diejenige Strophe irgend einer Klasse, welche mit dieser Normale zusammenfiele unter allen Strophen derselben Klasse die eininnteste seyn müfste. Sie würde sogar die Archistrophe an Bedeutung übertreffen, wenn ihre Punktdistanz kleiner wäre als  $\frac{n}{m}\alpha$ .

Wenn sich nun aber auch eine solche Coincidenz der Normale mit einer Strophe nur in ganz singulären Fällen voraussetzen lässt, so führt uns doch diese Be trachtung zu der nächsten Folgerung, dass in einer jeden Strophenklasse eine von denjenigen beiden Strophen am meisten hervortreten müsse, welche die Normale zunächst einschliessen, oder, deren Bestim-

mungspunkte dem Minimumpunkte, oder dem Durchschnittspunkte jener Normale mit der betreffenden Archistrophe am nächsten liegen.

Es kommt also in jedem besonderen Falle zuvörderst darauf an, diese beiden, dem Minimumpunkte der betreffenden Archistrophe am nächsten gelegenen Punkte kennen zu lernen, was nur dadurch möglich ist, dass man den Minimumpunkt selbst bestimmt.

Nun ist die Gleichung der  $q$ ten Archistrophe:

$$\frac{x}{na} - \frac{y}{mb} = -\frac{q-1}{n}$$

und die Gleichung ihrer Normale aus dem Anfangspunkte

$$\frac{x}{mb} + \frac{y}{na} = 0$$

folglich werden die Coordinaten  $\xi$  und  $v$  des Minimumpunktes in der  $q$ ten Archistrophe:

$$\xi = -\frac{m^2(q-1)ab^2}{n^2a^2+m^2b^2}$$

$$v = \frac{mn(q-1)a^2b}{n^2a^2+m^2b^2}$$

Für die Protostrophen ist  $q=2$ , und daher:

$$\xi = -\frac{m^2ab^2}{n^2a^2+m^2b^2}$$

$$v = \frac{mna^2b}{n^2a^2+m^2b^2}$$

Es ist nun besonders der Werth von  $v$ , welcher in jedem Falle zunächst als Anhalten dient. Will man nämlich für irgend einen, durch seine Elemente gegebenen Quincunx wissen, welche Protostrophen eminent seyn werden, so bestimmt man zuvörderst den Werth von  $v$ , welcher in der Regel zwischen irgend zwei, zunächst auf einander folgende ganze Zahlen  $t$  und  $t+1$  fallen wird. Man findet so, dass die  $t$ te und  $(t+1)$ te Protostrophe diejenigen sind, welche die Normale einschließen. Diejenige von diesen beiden Protostrophern aber, für welche der Werth der Coordinate  $\beta$  ihres Bestim-

mungspunktes dem Werthe von  $v$  am nächsten kommt, ist es, welche in der Erscheinung am auffallendsten hervortreten muss. Ganz auf ähnliche Weise verfährt man für die Deuterostrophen u. s. w.

Sollen in einem und demselben Quincunx (oder bei gleichem Werthe von  $\frac{n}{m}$ ) immer dieselben Strophen (z. B. die  $t$ te) als eminente hervortreten, so muss  $v$  stets  $>(t-\frac{1}{2})b$  und  $<(t+\frac{1}{2})b$  seyn; diese Bedingung führt auf die andere, dass:

$$\frac{a^2}{b^2} > \frac{(t-\frac{1}{2})m^2}{mn-(t-\frac{1}{2})n^2}$$

und:

$$\frac{a^2}{b^2} < \frac{(t+\frac{1}{2})m^2}{mn-(t+\frac{1}{2})n^2}$$

seyn muss.

Soll die Normale immer zwischen diesen beiden Strophen (die  $t$ te und  $(t+1)$ te) fallen, wie verschieden sich auch das Verhältniss von  $a:b$  herausstelle, so muss doch jedenfalls:

$$\frac{a^2}{b^2} > \frac{tm^2}{n(m-tn)}$$

und:

$$\frac{a^2}{b^2} < \frac{(t+1)m^2}{n[m-(t+1)n]}$$

seyn, womit man die Gränzen kennen lernt, zwischen welchen bei jener Voraussetzung das Verhältniss von  $a$  und  $b$  schwanken kann.

Weil für  $t=\frac{m}{n}$  die Größe  $\frac{a^2}{b^2}=\infty$  wird, so muss die Normale der zweiten Archistrophe immer diesseits oder unterhalb desjenigen Punktes eintreffen, dessen Ordnungszahl zunächst grösser ist als  $\frac{m}{n}$ . Daher

kann auch niemals eine Protostrophe eminent seyn, deren Ordnungszahl gröfser als  $\frac{m}{n} + 1$  ist.

In *Lepidodendron aculeatum* z. B., wo  $\frac{n}{m} = \frac{8}{1}$ , muss die Normale immer nothwendig unter dem dritten Punkte der zweiten Archistrophe einkommen, weil 3 die nächste ganze Zahl über  $\frac{8}{5}$  ist. Gewöhnlich sind die Protostrophen der zweiten und dritten Ordnung vorherrschend; soll nun dies jederzeit der Fall seyn, so muss die Normale auch immer oberhalb des zweiten Punkts einkommen, oder es muss stets:

$$\frac{a^2}{b^2} > \frac{8.8}{4.0}$$

und folglich:

$$\frac{a}{b} > 4,696 \dots$$

seyn. So lange also in *Lepidodendron aculeatum* und in denen Coniferen, für welche  $\frac{n}{m} = \frac{8}{1}$  ist, das Verhältniss von  $a:b$  gröfser ist, als z. B. 5:1, so werden auch die zweite und dritte Protostrophe diejenigen seyn, welche unter allen Protostrophen am auffallendsten hervortreten; und dies wird gelten für alle gröfseren Verhältnisse, welche überhaupt vorkommen können.

### §. 9. Der einfache Quincunx, mit $n=1$ .

Alle vorhergehenden Betrachtungen finden ihre unmittelbare Anwendung auf den einfachen Quincunx, sobald man  $n=1$  setzt. Wir wollen die verschiedenen Varietäten des einfachen Quincunx als binären, ternären, quaternären Quincunx u. s. w. unterscheiden, je nachdem  $m$  den Werth 2, 3, 4 u. s. w. hat.

Während die in §. 4. aufgestellten allgemeinen Resultate über die Selbstständigkeit der secundären Strophen ihre volle Gültigkeit behaupten, so folgt aus

der dort mitgetheilten Tabelle, nach Substitution des Werthes von  $n=1$ , dass in jedem binären Quincunx die Protostrophen der zweiten Ordnung, in jedem ternären Quincunx die Protostrophen der dritten Ordnung, und überhaupt in jedem einfachen  $m$ zähligen Quincunx die Protostrophen der  $m$ ten Ordnung horizontal werden müssen, weil sich für selbige die Coordinate  $\alpha$  des Bestimmungspunktes auf 0 reducirt.

Die Coordinationszahl der Strophen ist abermals durch dieselben Werthe gegeben, wie in §. 6., und daher allgemein für die Strophe der  $p$ ten Ordnung der  $q$ ten Klasse:

$$c=p-qm.$$

Der einfache Quincunx scheint gewöhnlich in mehrfacher, und häufig in sehr vielfacher Wiederholung der Cyclen ausgebildet zu seyn. Namentlich gilt dies vom binären Quincunx, welcher auf der Oberfläche der Sillarien, in den Calamiten und anderen Pflanzen nicht selten in 20-, 30- und mehrfacher Wiederholung ausgebildet zu sehen ist.

Der einfache Quincunx ist es auch, welcher den meisten wirteligen Blattstellungen zu Grunde liegen dürfte. Die paarweise gegenüberstehenden Blätter mit alternirenden Paaren (die alternirenden zweigliedrigen Wirtel) entsprechen z. B. einem in zwei Cyclen ausgebildeten binären Quincunx, und alle übrigen Blattwirtel folgen ganz einfach aus gewissen Varietäten des einfachen Quincunx, welcher in mehrfach wiederholten Cyclen zur Ausbildung gelangt ist.

Die Bestimmung der Charakteristik  $\frac{1}{m}$  hat in der Regel gar keine Schwierigkeit, und wird man nur selten nöthig haben, deshalb die Coordinationszahlen zu benutzen, weil man nur von irgend einem Punkte aus die nächst gegebenen in horizontaler Richtung liegenden Punkte zu bestimmen braucht, um die Anzahl der Zeilen

abzuzählen, innerhalb welcher sich der Cyclus einmal vollendet, d. h. um die Zahl  $m$  zu finden.

Die eminenten Strophen können sich auch im einfachen Quincunx sehr verschiedentlich bestimmen; doch werden sie immer den allgemeinen Gesetzen des §. 8. unterworfen seyn. Was den binären Quincunx insbesondere betrifft, so ist für ihn  $m=2$ , und  $n=1$ , folglich:

$$v = \frac{2a^2b}{a^2+4b^2}$$

Sollen nun in diesem Quincunx z. B. die Protostrophen der ersten Ordnung eminent werden, so muss  $v$  immer  $>\sqrt{\frac{4}{3}}b$  und  $<\sqrt{\frac{3}{2}}b$  seyn, woraus folgt, dass:

$$\frac{a}{b} > \sqrt{\frac{4}{3}} \text{ und } < \sqrt{12}$$

seyn müsse. Liegt also das Verhältniss  $a:b$  nicht zwischen diesen Gränzen, so werden auch die Protostrophen der ersten Ordnung nicht sehr hervortreten, sondern, wenn  $a:b < \sqrt{\frac{4}{3}}$ , so werden die verticalen, und wenn  $a:b > \sqrt{12}$ , so werden die horizontalen Reihen die eminentesten seyn.

## II. Vom kreisförmigen oder concentrischen Quincunx.

### §. 10. Einleitung und Bestimmung der Archispiralen.

Wenn der Quincunx nicht auf cylindrischen oder doch fast cylindrischen Stämmen, sondern auf hemisphärischen oder scheibensförmigen Anthoklinien und ähnlich gebildeten Fundamenten zur Ausbildung gelangt ist, so werden die, bisher parallel angenommenen, Zeilen nach dem Mittelpunkte des Fundamentes hin convergiren, und dāselbst zusammentreffen. Dann kommen Erscheinungen zum Vorschein, welche eigentlich, wegen der Variabilität der Größe  $a$  und der Verschiedenheit der krummen Oberfläche des Fundamentes, ziemlich complicirt werden müssen, dennoch aber, unter gewissen Voraussetzungen, nach ihrer Gesetzmässigkeit leicht erforscht werden kön-

nen. Wir werden uns an gegenwärtigem Orte nicht auf die Beschaffenheit der krummen Oberfläche der conoidalen, hemisphäroidischen, scheibenförmigen Anthoklinien und Periklinien einlassen, sondern lediglich die Horizontal-Projection des concentrischen Quincunx in der Voraussetzung betrachten, daß  $a$  einen constanten Werth habe.

Der concentrische oder kreisförmige Quincunx kann, eben so wie der parallelreihige Quincunx, etweder mit einmaligem oder mit wiederholtem Cyclus ausgebildet seyn. Im ersten Falle ist der Kreis in  $m$  Intervalle getheilt, und die ganze quincunciale Anordnung innerhalb solcher absolviert. Im zweiten Falle kommt es darauf an, wie oft sich der Cyclus wiederholt. Setzt man die Anzahl der Cyclen =  $\omega$ , so zerfällt der Kreis zunächst in  $\omega$  Sectoren, deren jeder einzelne wiederum in  $m$  Intervalle getheilt ist, innerhalb welcher die quincunciale Anordnung sich erfüllt, so daß solche überhaupt  $\omega$  Male vorhanden ist. In beiden Fällen aber sind die den Intervallen entsprechenden Radien die Aequivalente der Zeilen oder verticalen Reihen des parallelreihigen Quincunx, welche Zeilen also auch hier geradlinig geordnete Punkte enthalten, nur daß die geraden Linien radial gestellt sind.

Die Gründvorstellung des kreisförmigen Quincunx mit einmaligem Cyclus ist daher folgende. Ein Kreis ist durch  $m$  aequidistante Radien in eben so vielen Sectoren oder Intervalle getheilt, so daß jedes Intervall  $= \frac{2\pi}{m}$ ; jeder dieser Radien enthält aequidistante Punkte, deren gegenseitige Entfernung  $= a$ ; allein die Punkte eines jeden Radius sind gegen die Punkte des nächst vorhergehenden Radius um  $\frac{n}{m}a$  verschoben, oder um so viel weiter vom Mittelpunkte entfernt. Die Fig. 2. Taf. I. stellt einen solchen Quincunx nach der Charakteristik  $\frac{8}{21}$  vor.

Man kann diese Grundvorstellung auch so auffassen. Ein Radius Vector  $MA$  durchläuft den Kreis, und macht dabei  $m$  Stationen oder Intervalle, so dass jede Station von der anderen durch das Intervall  $\frac{2\pi}{m}$  getrennt wird; ein beweglicher Punkt  $P$  bewegt sich mit gleichförmiger Geschwindigkeit aus dem Mittelpunkte  $M$  im Radius Vector, und durchläuft innerhalb eines jeden Intervalles die Länge  $\frac{n}{m}a$ . Dieselbe Bewegung wird von einem zweiten Punkt  $P'$  vollzogen, welcher vom ersten Punkte um die Distanz  $a$  entfernt ist, u. s. w. Die Stationen, welche diese beweglichen Punkte successiv in den Radien der verschiedenen Intervalle einnehmen, bestimmen uns die Stellung der einzelnen Punkte derjenigen Linien  $MP$ ,  $MP'$ ,  $MP''$  u. s. w., welche wir als die Aequivalente der Archistrophen des parallelreihigen Quincunx zu betrachten haben. Da nun diese Linien, wie wir gleich sehen werden, nothwendig Spiralen seyn müssen, so können wir sie die Archispiralen nennen, und als erste, zweite, dritte Archispirale unterscheiden, je nachdem sie vom ersten, zweiten, dritten Punkte des Radius Vector beschrieben werden.

Um nun diese Linien näher zu bestimmen, dazu wollen wir die, in der ganzen Erscheinung indicirten polaren Coordinaten zu Grunde legen. Die Intervalle  $b$  des parallelreihigen Quincunx sind hier durch einen Winkel  $v = \frac{2\pi}{m}$  gegeben, und die den Winkeln entsprechenden Radien  $r$  sind das Aequivalent der Zeilen.

In der ersten Archispirale ist nun:

$$\text{für } v = 0, \quad r = 0$$

$$- \quad v = \frac{2\pi}{m}, \quad r = \frac{n}{m}a$$

$$- \quad v = 2\frac{2\pi}{m}, \quad r = \frac{2n}{m}a$$

für  $\nu = 3 \frac{2\pi}{m}$ ,  $r = \frac{3n}{m}a$   
und überhaupt:

für  $\nu = t \frac{2\pi}{m}$ ,  $r = \frac{tn}{m}a$

oder, indem man für  $t$  seinen Werth  $\frac{mv}{2\pi}$  substituirt,  
allgemein:

$$r = \frac{\nu}{2\pi}na$$

welches die gesuchte Gleichung der ersten Archispirale  $MP$  ist; man ersieht aus dieser Gleichung, dass die Linie eine Varietät der Archimedischen Spirale ist.

Was die zweite, oder die nächste innere Archispirale  $MP'$  (das Aequivalent der zweiten unteren Archistrophe) betrifft, so bestimmt sich dieselbe in folgender Weise. Wir wissen aus §. 5., dass die Coordinaten eines der Punkte, durch welchen die zweite Archistrophe geht:

$$P = -a \text{ und } Q = 0$$

sind. Im concentrischen Quincunx bestehen diese Verhältnisse unverändert fort, nur dass die Coordinate  $P$  dem Radius Vector  $r$ , die Coordinate  $Q$  dem Bogen  $\nu$  entspricht. Uebrigens aber muss in dieser zweiten Spirale dasselbe Gesetz stattfinden, wie in der ersten, dass nämlich je zwei, im Kreise um  $\frac{2\pi}{m}$  entfernte Punkte im

Radius Vector um  $\frac{n}{m}a$  aus einander liegen. Also wird:

für  $\nu = 0$ ,  $r = -a$

$$- \quad \nu = \frac{2\pi}{m}, \quad r = -a + \frac{n}{m}a$$

$$- \quad \nu = 2\frac{2\pi}{m}, \quad r = -a + \frac{2n}{m}a$$

⋮

$$- \quad \nu = t \frac{2\pi}{m}, \quad r = -a + \frac{tn}{m}a$$

oder,

oder, nach Substitution des Werthes von  $t$ ,

$$r = a \left[ \frac{\varrho}{2\pi} n - 1 \right]$$

die Gleichung der zweiten Archispirale. Eben so findet sich die Gleichung der dritten Archispirale:

$$r = a \left[ \frac{\varrho}{2\pi} n - 2 \right]$$

und allgemein, die Gleichung der  $s$  ten Archispirale:

$$r = a \left[ \frac{\varrho}{2\pi} n - s + 1 \right]$$

#### §. 11. Bestimmung der secundären Spiralen.

Was die secundären Spiralen betrifft, so werden solche, gerade so wie die secundären Strophen in §. 3., in Klassen und Ordnungen zu bringen seyn, von welchen sich jene durch die Ordinalzahl der entsprechenden Archispirale, diese durch die Ordinalzahl des entsprechenden Punktes in solcher Archispirale bestimmt. Wir haben also die Klassen der Protospiralen, der Deuterospiralen, der Tritospiralen u. s. w., und in jeder dieser Klassen die Spiralen der ersten, zweiten, dritten Ordnung u. s. w. zu unterscheiden.

Die, mit den Archistrophien gleichsinnig gewundenen Spiralen haben positive Werthe von  $\varrho$  und  $r$ , die widersinnig gewundenen Spiralen dagegen negative Werthe; beide beginnen vom ersten Radius (*MA* Taf. I. Fig. 2.) aus nach entgegengesetzten Richtungen.

Jede Art von Spiralen ist innerhalb des vollständigen Cyclus  $2\pi$  in einer bestimmten Anzahl vorhanden, und diese Coordinationszahl  $c$  ist genau dieselbe, wie jene der gleichnamigen Strophen im parallelreihigen Quincunx; also:

$$c = pn - qm$$

Eben so ist die Abstandszahl  $h$  der coordinirten Spiralen:

$$h = \frac{m}{pn - qm}$$

nur das hier solcher Abstand durch Winkel oder Kreisbogen gemessen wird.

Die Bestimmung der Charakteristik des Quincunx aus den Coordinationszahlen zweier verschiedener Systeme von Spiralen erfolgt hier, gerade so wie im parallelreihigen Quincunx.

Man bestimmt die secundären Spiralen am leichtesten vom Mittelpunkte  $M$  aus, indem man denselben Ausgangspunkt des Radius Vector zu Grunde legt. Da gewöhnlich nur die Spiralen der beiden ersten Klassen in Rücksicht kommen werden; so wollen wir uns auch auf sie beschränken.

Für die Protospiralen der  $p$ ten Ordnung sind allgemein die Coordinaten des Bestimmungspunktes:

$$\alpha = r = \frac{pn - m}{m} a$$

$$\beta = v = p \frac{2\pi}{m}$$

Die erste Spirale einer jeden Ordnung beginnt, eben so wie die erste Archispirale, im Mittelpunkt selbst; daher ist in ihr:

$$\text{für } v=0 \quad , \quad r=0$$

$$- \quad v=p \frac{2\pi}{m} \quad , \quad r=\frac{pn-m}{m} a$$

$$- \quad v=tp \frac{2\pi}{m} \quad , \quad r=\frac{t(pn-m)}{m} a$$

und folglich wird die Gleichung aller ersten Protospiralen:

$$r=\frac{a}{p} \left[ \frac{v}{2\pi} (pn-m) \right]$$

Um die Gleichungen der übrigen zu finden, verfährt man folgendermaßen. Die Coordinate des Punktes, durch welchen die eine Nebenstrophe der ersten Protostrophe  $p$ ter Ordnung geht, waren nach §. 5.:

$$P=\frac{(p-1)n-m}{m} a$$

$$Q=(p-1)b$$

Diese Werthe haben auch noch im concentrischen Quincunx ihre volle Gültigkeit; nur ist  $b = \frac{2\pi}{m}$  zu setzen. Daher wird für die erste Nebenspirale zuvörderst:

$$\text{für } v = (p-1) \frac{2\pi}{m}$$

$$r = \frac{(p-1)n-m}{m} a$$

Außerdem aber gilt die Regel, dass für jeden Zuwachs des Bogens  $v$  um  $tp \frac{2\pi}{m}$  der Radius Vector um  $\frac{t(pn-m)}{m} a$  wachsen muss, so dass für:

$$v = (p-1 + tp) \frac{2\pi}{m}$$

$$r = \frac{a}{m} [(p-1)n-m+t(pn-m)]$$

wird. Setzt man in diesem Ausdruck von  $r$  statt  $t$  dessen Werth  $\frac{mv}{p2\pi} - \frac{p-1}{p}$ , so wird:

$$r = \frac{a}{p} \left[ \frac{v}{2\pi} (pn-m) - 1 \right]$$

die allgemeine Gleichung der zweiten Protospiralen  $p$ ter Ordnung. Ueberhaupt aber findet man sehr leicht, dass die  $s$ te Protospirale  $p$ ter Ordnung die allgemeine Gleichung:

$$r = \frac{a}{p} \left[ \frac{v}{2\pi} (pn-m) - s + 1 \right]$$

haben müsse.

Für die Deuterospirale der  $p$ ten Ordnung sind, in Uebereinstimmung mit §. 5., die Coordinaten des Bestimmungspunktes:

$$\alpha = r = \frac{pn-2m}{m} a$$

$$\beta = v = p \frac{2\pi}{m}$$

Die erste Spirale einer jeden Ordnung beginnt wiederum im Mittelpunkte selbst; also wird in ihr:

$$\text{für } \varphi=0, \quad r=0$$

$$- \quad \varphi=p\frac{2\pi}{m}, \quad r=\frac{pn-2m}{m}a$$

$$- \quad \varphi=tp\frac{2\pi}{m}, \quad r=\frac{t(pn-2m)}{m}a$$

oder, nach Substitution des Werthes von  $t$ ,

$$r=\frac{a}{p}\left[\frac{\varphi}{2\pi}(pn-2m)\right]$$

die Gleichung aller ersten Deuterospiralen.

Wiederholt man nun dieselbe Folge von Schlüssen, wie bei den Protospiralen, so erhält man allgemein für die  $s$ te-Deuterospirale der  $p$ ten Ordnung die Gleichung:

$$r=\frac{a}{p}\left[\frac{\varphi}{2\pi}(pn-2m)-s+1\right]$$

Man sieht nun schon, welche Gleichungen den Spiralen der höheren Klassen zukommen werden, welche wir jedoch an gegenwärtigem Orte vernachlässigen können.

Weil die Gleichungen aller möglichen Spiralen unter der allgemeinen Form:

$$r=\frac{\varphi}{2\pi}M+N$$

enthalten sind, so folgt, daß diese Linien insgesamt Varietäten der Archimedischen Spirale seyn müssen. Wie also die logarithmische Spirale im Gebiete der Mollusken, so spielt die Archimedische Spirale eine sehr wichtige Rolle im Gebiete des Pflanzenreiches, und namentlich in den Inflorescenzen vieler Pflanzen. Man könnte daher auch diese letztere Spirale die Anthospirale nennen, so wie ich mir erlaubt habe, die erstere mit dem Namen Conchospirale zu belegen.

Wenn der concentrische Quincunx nicht in einmaligem, sondern in wiederholtem Cyclus ausgebildet ist, so absolvirt sich jeder Cyclus innerhalb des Sectors  $\frac{2\pi}{\wp}$ ; die Intervalle des einfachen Cyclus werden daher

$\frac{2\pi}{m\varpi}$ . Allein innerhalb dieser Intervalle wird sich ganz dasselbe Verhältnis wiederholen, wie bei dem mit einmaligem Cyclus abgeschlossenen Quincunx. Je zwei, um  $\frac{2\pi}{\varpi}$  distante Radien werden genau dieselben Erscheinungen zeigen; im Allgemeinen aber werden die Archispiralen nur mit kurzen Bogen ausgebildet seyn, welche sich in ihrer Form und Lage immer mehr den Radien nähern, je größer die Wiederholungszahl  $\varpi$  und das Verhältnis von  $a:b$  sind.

---

## II. Nachtrag zu der Thermo-Elektricität des Topases; von Dr. Hankel.

---

Ich habe im 50sten Bande dieser Annalen (S. 242 — 244) das Ergebniss meiner Versuche über Thermo-Elektricität des Topases mitgetheilt, und gleich im Anfange erwähnt, dass die von mir an diesem Mineral gefundene Vertheilung der Elektricität ganz von derjenigen verschieden sey, welche Erman beobachtet habe. Ich erwähnte auch, dass ich keine Ausnahme von meinem Gesetz bemerkt hätte, obwohl ich zahlreiche Versuche sowohl an sächsischen als sibirischen Krystallen, und zuletzt auch noch an einem schönen brasiliianischen angestellt, und dass mir deshalb das von Erman aufgestellte Gesetz nicht richtig zu seyn schiene.

Da diese Versuche über den Topas früher beendigt waren, ehe ich die Versuche über den Quarz, den Titanit und der Boracit angestellt hatte, also zu einer Zeit, wo ich ein Vorhandenseyn mehrerer elektrischen Axen beim Topas nicht vermuthen konnte, so begann ich die Untersuchung desselben nochmals, indem Erman's doch

ohne Zweifel sichere Beobachtungen allein in dem Vorhandenseyn mehrerer elektrischen Axen, und in dem Vorherrschen der einen oder der anderen unter ihnen, mir ihren Grund zu haben schienen. Ich suchte mir mehrere brasiliische Krystalle zu verschaffen, und zufällig zeigte gleich der zuerst untersuchte, den ich durch die Gefälligkeit des Hrn. v. Sack erhalten hatte, ziemlich dasselbe Verhalten, das Erman beobachtet hatte. Doch es ist nöthig, die einzelnen Versuche anzuführen, indem weder das von Erman, noch das von mir aufgestellte Gesetz, noch auch beide zusammen vollständig sind.

## I.

Der erste Krystall war ein sibirischer von Nertschinsk, dessen Gröfse in Taf. I. Fig. 4. abgebildet ist. Die Prismenflächen sind gewissermassen abgewickelt, und haben ihre natürliche Gröfse. Die Pyramidenflächen müssen dabei verkleinert, so wie umgekehrt die Flächen des horizontalen Prismas vergrößert werden. Es ergiebt sich übrigens aus der Gröfse der Prismenflächen und der Höhe des Krystalles die wirkliche Gröfse dieser in der Zeichnung veränderten Flächen von selbst. Ich wusste keine andere Art der Darstellung, die es mir erlaubte, auch zu gleicher Zeit die elektrischen Pole einzutragen. Es ist stets die erste Fläche links mit 1 bezeichnet, die Fläche rechts daneben mit 2 u. s. w. Das untere durch die Fläche senkrecht gegen die Axe begränzte Ende habe ich *b* (in den Zeichnungen findet sich nur der Buchstabe *b* hingesetzt), das obere ausgebildete dagegen im Allgemeinen *a* genannt; hier jedoch, wo es zum grössten Theil durch die zwei Flächen eines horizontalen Prismas gebildet wird, vorzugsweise die grösere der beiden Flächen mit *a*, und die kleinere mit *a'* bezeichnet. Ist in Taf. I. Fig. 3. *egfh* der Querschnitt des Priaſmas  $\propto P$ , und *gh* die Brachydiagonale, *ef* die Makrodiagonale, so liegen die Flächen 1 und 2 auf der einen Seite des brachydiagonalen Hauptſchnittes, und die Flächen 3 und 4

auf der andern. Dasselbe gilt von den Flächen des anderen Prismas  $\infty \check{P}2$ , dessen Querschnitt  $cdef$  ist; bei ihm ist die Brachydiagonale doppelt so groß als bei dem Querschnitt des Prismas  $egfh$ . (In dem brachydiagonalen Hauptschnitte liegt zugleich auch die Ebene der optischen Axen.) An dem Krystall  $I$  ist die grösste Fläche des horizontalen Prismas  $a$  diejenige, welche auf der Kante der Flächen 1 und 2 aufsitzt, Taf. I. Fig. 4. Der Krystall wird überhaupt begränzt von den Flächen des verticalen Prismas  $\infty \check{P}2$  (1—4), (die Flächen des Prismas  $\infty P$  waren nur durch die Streifung angedeutet), von den Flächen des horizontalen Prismas  $2\check{P}\infty(a$  und  $a'$ ), und den Flächen der Pyramide  $P$ , welche letztern aber sehr klein waren. Die Kanten 1.4 und eben so 3.4 waren verletzt, besonders erstere.

Ich werde, um nicht die Anzahl der Figuren zu sehr zu vermehren, meist nur bei einer Lage des Krystalles durch Zeichnungen die Vertheilung der Elektricität angeben. Der Krystall lag wieder, wie früher, auf einer leitenden Unterlage, so dass durch die Ableitung der Elektricität des aufliegenden Poles (oder auch zweier) die Elektricität der andern Pole geändert wird. Die Erwärmung geschah ziemlich rasch, und stets nur bis etwas über  $100^\circ$  C.

1) Krystall auf  $b$  gelegt. Beim Erwärmen alle Flächen — (aufser  $b$ , dessen + Elektricität abgeleitet wird). Beim Abkühlen alle Flächen + (aufser  $b$ , dessen — Elektricität jetzt fortgeleitet wird).

2) Krystall auf  $a$  gelegt <sup>1)</sup>). Beim Abkühlen alle Flächen —. Am stärksten jedoch ist das — auf der

1) Beim Erwärmen gelingt oft wegen Mangels an Zeit die Beobachtung nicht recht, und in solchen Fällen, wo ich nicht die Vertheilung der Elektricität am ganzen Krystall angeben kann, übergehe ich sie lieber ganz. Sie ist auch immer der Vertheilung bei der Abkühlung entgegengesetzt.

Kante 3.4, schwach auf 1.4, und am schwächsten auf 2.3.<sup>1</sup> Selbst  $a'$  war —. (Die Endpunkte der Hauptaxe zeigen die ihnen zukommende Elektricität immer stark, daher sie nicht in Vergleich mit den Prismenflächen gesetzt sind.)

3) Krystall auf  $a'$  gelegt. Beim Erwärmen Alles +, beim Abkühlen Alles —, nur  $a$  war ganz in der Nähe der Kante  $aa'$  noch +.

Diese Versuche beweisen offenbar, daß nach der Hauptaxe eine elektrische Vertheilung stattfindet, und daß das früher von mir aufgestellte Gesetz also richtig (nur nicht ausreichend) ist. Der früher von mir angewendete Krystall glich dem jetzt untersuchten vollkommen, selbst in der Ausdehnung der Flächen. Ich führe die mit demselben angestellten Versuche nicht weiter an, da er zum Theil durch eine zu hohe Temperatur zersprungen war, und nichts Neues sich zeigte.

4) Krystall auf 1 gelegt. Beim Abkühlen  $a$  und  $a'+$ ,  $b-$ ; 2 nach 1 hin 0; 2 nach 3 hin +; 3 ist 0; 3 nach 4 und 4 nach 3 —, 4 nach 1 ist 0.

Schon bei Nr. 2., wo ein + Pol abgeleitet ist, läßt sich aus der Schwäche der Kanten 2.3 und 4.1 schließen, daß in diesen Kanten die durch Ableitung des + Poles  $a$  überwiegende negative Polarität positive Pole zu überwinden hatte, während in 3.4 und 1.2 negative Pole verstärkt wurden. In No. 4. sehen wir wirklich 2 dieser Pole, den einen + Pol auf 2 nach 3 hin, und den einen — Pol auf 3.4 auftreten. Die anderen beiden Pole sind durch die Fläche 1 abgeleitet. Taf. I. Fig. 3. (Das zuerst links stehende Zeichen deutet die Elektricität des Poles beim Erwärmen, das zweite beim Abkühlen an.)

5) Krystall auf 2 gelegt. Beim Abkühlen  $a$  und  $a'+$ ,  $b-$ ; die übrigen Pole schwach. Ganz deutlich jedoch war der — Pol auf 3.4 und auch noch der + Pol auf 1.4. Es zeigt sich also auf den Prismenflächen, oder

vielmehr den Kanten, der dritte Pol. Die beiden Pole auf 1.2 und 2.3 sind jetzt abgeleitet.

6) Krystall auf 3 gelegt. Beim Abkühlen  $a$  und  $a'+$ ,  $b-$ . Auf den Prismenflächen werden drei Pole sichtbar. Der + Pol auf 1.4 nicht recht deutlich, dagegen die beiden — Pole auf 1.2 und 4 nach 3 zu stark. Dadurch dass der — Pol auf 3.4 nicht vollständig abgeleitet, sondern nur der + Pol auf 2.3, erklärt sich auch die Schwäche der + Elektricität auf 1.4, indem die zwei — Pole überwiegen. Dass aber der + Pol auf 1.4 wirklich vorhanden war, zeigte deutlich die Erwärmung, wo die Vertheilung gerade die umgekehrte war. Der + Pol 1.4, der beim Erwärmen natürlich — war, lag nicht genau auf der Kante, sondern auf der Fläche 1 gegen die Kante 1.4 hin.

7) Krystall auf 4 gelegt Taf. I. Fig. 4. Beim Abkühlen  $a$  und  $a'+$ ,  $b-$ ;  $a$  schwächer als  $a'$ . 1 nach 4 hin +, 1.2 und 1 und 2 in der Nähe von 1.2 —, 2.3 und 2 und 3 in der Nähe von 2.3 +, 3 nach 4 —. Es sind also in diesem Fall alle vier Randpole, so wie die beiden Pole in den Endpunkten der Hauptaxe deutlich vorhanden.

Dass nicht in jeder Lage auf den Prismenflächen eine gleiche Anzahl von Polen abgeleitet wird und sichtbar bleibt, hat seinen Grund in der Natur der Flächen <sup>1)</sup>), die wegen der verticalen Streifung nicht an allen Punkten gleichmäfsig aufliegen. Dass bei der Lage des Krystalles auf der Fläche 4 alle vier Randpole sichtbar bleiben, liegt offenbar darin, dass die Pole auf den Kanten sich befinden, diese aber hier 1.4 sowohl als 3.4, abgebrochen sind, so dass eine vollständige Ableitung beider Pole nicht stattfinden kann. Auch liegen die Pole nicht immer gerade auf den Kanten, sondern auch oft etwas nach den Flächen hinein, wodurch natürlich auch Verschiedenheiten in der Ableitung entstehen müssen.

1) Vielleicht auch zum Theil in der ungleichen Stärke der Pole.

## II.

Dieser zweite Krystall Taf. I. Fig. 5. ist gleichfalls ein sibirischer, dessen Fundort ich jedoch nicht angeben kann. Seine Gestalt stimmt mit der Gestalt des ersten überein, nur ist die Höhe seiner Prismenflächen etwas gröfsger, sein Querschnitt aber geringer. Die Flächen des Prismas  $\infty P$  sind vorhanden, aber ebenfalls nicht sehr ausgedehnt. — Es lässt sich also erwarten, dass seine Elektricität mit der Elektricität des ersten übereinstimmt. Die Bezeichnung der Flächen ist wie bei I.

1) Krystall auf  $b$  gelegt. Beim Abkühlen Alles +;  $b$  natürlich, dessen Elektricität abgeleitet wird, ist —.

2) Krystall auf  $a$  gelegt. Beim Abkühlen Alles — mit Ausnahme der Kante 1.4, wo +, das anfangs auf 1 weiter noch verbreitet war als auf 4. Auf 2.3 ist — am schwächsten, oder kein + zu finden. Wir sehen hier in dem einen Endpunkte der Brachydiagonale den einen positiven Pol deutlich, in dem andern dagegen den zweiten + Pol nur durch die Schwäche der — Elektricität angedeutet, die ihn überwunden hat, da + aus  $a$  abgeleitet wurde.

3) Krystall auf  $a'$  gelegt. Wie unter No. 2., nur war auf 2.3 nach dem obern Endpunkte hin 0, und nur nach  $b$  zu ein schwaches —.

4) Krystall auf 1 gelegt<sup>1)</sup>). Beim Abkühlen  $a$  und  $a'+$ ,  $b$  —. Die Prismenfläche 4 zum grössten Theil nach  $a'$  zu +, nach  $b$  zu —; 3 ähnlich, nur war das — noch mehr ausgedehnt; noch mehr fand dieses auf 2 statt. Der Unterschied zwischen I und II hat vielleicht in der grössem Ausdehnung des Krystalles II nach der Hauptaxe seinen Grund.

5) Krystall auf 2 gelegt. Taf. I. Fig. 5. Die Kante der Flächen 2 und  $b$  war verletzt, er lag deshalb an  $b$  nicht auf. Beim Abkühlen  $a$  und  $a'+$ ,  $b$  —. 1 überall +, und so auch 4 gegen 1.4 hin. Die Kante 3.4 und

1) Der Krystall lag nur mit den Flächen des Prismas  $\infty \overset{\circ}{P} 2$  auf, und nie mit den kleineren von  $\infty P$ .

ihre Umgebungen auf 3 und 4 waren —, so dass selbst  $a'$  in der Nähe von 3.4 — war. Hier treten gerade wie bei I die beiden Pole in 3.4 —, und 1.4 + auf, und zwar der + Pol auf 1.4 hier ausgedehnter und stärker als dort; wie auch nach No. 2. und No. 3. der + Pol auf 1.4 stark zu seyn scheint.

6) Krystall auf 3 gelegt. Die Kante 3b liegt nicht auf. Beim Abkühlen  $a$  und  $a'+$ ,  $b$  —, wird aber nach 1 hin +. 1+, doch nach 2 hin erscheint es schon —; 2 nach 1 hin —, nach  $a$  hin +, und ebenso nach 3 hin +; 4 ist ganz +. Wir sehen also außer den Polen in der Hauptaxe wieder drei Pole, die beiden positiven auf 1.4 und 2.3, und den einen negativen auf 1.2, der aber durch die beiden positiven sehr geschwächt und beschränkt ist. Dass der — Pol hier auf 3.4 abgeleitet, und nicht eben so sehr der + Pol auf 2.3, hat gewiss seinen Grund in den Flächen des Prismas  $\infty P$ , welche um 2.3 liegen, und so das Aufliegen dieser Kante auf der Unterlage hindern.

7) Auf 4 gelegt. Beim Abkühlen  $a$  und  $a'+$ ,  $b$  —. Es zeigen sich auf den Prismenflächen alle vier Pole, die um 4 liegenden natürlich nur schwach; so ist — auf 3 nach 4 hin, und + auf 1 nach 4 hin. Die beiden andern — auf 1.2, und + auf 2.3 sind stärker. Es stimmt also dieser Krystall mit Ausnahme von No. 4. ganz vollkommen mit dem Krystall I überein.

Ich glaube, dass aus diesen mitgetheilten Versuchen deutlich das Vorhandenseyn von 6 Polen im sibirischen Topase hervorgeht, von denen die beiden Pole in den Enden der Hauptaxe bei weitem die stärksten sind, da durch die Ableitung des einen derselben der andere den ganzen Krystall beherrscht. Nicht so verhält es sich mit den übrigen Polen auf den Prismenflächen, wo allerdings auch, wenn ein + Pol abgeleitet wird, die — Elektricität die Oberhand gewinnt, und umgekehrt, aber nicht in solchem Grade, dass der ganze Krystall von einer einzigen Elektricität beherrscht würde.

Merkwürdig ist hierbei, daß auf den Prismenflächen nicht entgegengesetzte, sondern gleichnamige Pole einander gegenüber liegen. Dasselbe beobachtete ich auch beim Titanit (Pogg. Ann. Bd. 50. S. 244 ff.), nur glaubte ich damals nicht sowohl zwei elektrische sich kreuzende und an beiden Enden gleichnamige Axen, als vielmehr zwei parallele an den Enden entgegengesetzt elektrische annehmen zu müssen. Hiezu bewogen mich besonders die Umkehrungen der Pole, welche in der einen der beiden parallelen Axen häufiger als in der andern sich finden. Hier beim Topas zeigt sich aber nichts, was uns zu einer ähnlichen Annahme bewegen könnte; wir müßten dann auch die Axen in den Umsang des Krystalles legen, was beim Titanit nicht nöthig war.

Es liegt also beim Topas ein  $- +$ <sup>1)</sup> Pol in dem oberen Endpunkte der Hauptaxe, und zwei gleiche in den Endpunkten der Brachydiagonale, oder in der Ebene der optischen Axen; ein  $+ -$  Pol in dem untern Ende der Hauptaxe und zwei gleiche in den Endpunkten der Makrodiagonale, oder in einer Ebene, welche auf der Ebene der optischen Axen senkrecht steht.

Da der brasiliische Topas durch Flächen begrenzt wird, welche im sibirischen beinahe verschwunden sind, und umgekehrt die Flächen des sibirischen Topases beim brasiliischen wenig hervortreten (wenigstens in den von mir untersuchten Krystallen), da ferner zwischen den verschiedenen Topasen überhaupt in Bezug auf die Größe des Neigungswinkels der optischen Axen eine Verschiedenheit sich zeigt, so dürfen wir uns wohl nicht wundern, wenn auch in elektrischer Hinsicht der brasiliische Topas Abweichungen zeigt von dem sibirischen. Es findet ja bei den einzelnen Bergkrystallen (Pogg. Ann. Bd. 50. S. 605 ff.), je nachdem die eine oder die andere Dimension mehr entwickelt ist obwohl die Flächen dieselben sind, ein Unterschied statt; die eine der Axen,

1) Das erste Zeichen bezieht sich auf die Erwärmung, das zweite auf die Abkühlung.

ja selbst zwei verschwinden oder ändern ihre Lage. Sollte nun nicht beim Topas das Verschwinden der Flächen des horizontalen Prismas  $\infty \check{P} \omega$ , und des vertikalen  $\infty \check{P} 2$ , die Ausdehnung der Flächen des vertikalen Prismas  $\infty P$  und der Pyramide  $P$  noch grössere Änderungen erzeugen können? sollte nicht die gewöhnlich grössere Dimension der brasilianischen Krystalle nach der Hauptaxe Abweichungen von den sibirischen mit kurzer Hauptaxe hervorbringen? Bei der Untersuchung liegt ferner der brasilianische Topas gewöhnlich auf einer Fläche des Prismas  $\infty P$ , oder auf der Mitte der abgerundeten Fläche, und nur selten auf einer Fläche des Prismas  $\infty \check{P} 2$ . Hierdurch müssen nothwendig ebenfalls Änderungen entstehen. — Es wird sich aber dennoch zeigen lassen, dass es auch beim brasilianischen Topas sechs elektrische Pole gibt, wenn solche auch nicht immer und unter allen Verhältnissen erscheinen.

### III.

Der Querdurchschnitt dieses brasilianischen Krystalles (Taf. I. Fig. 6 — 10.) ist nicht bedeutend, seine Länge etwas über einen Zoll. Er wurde begrenzt von den Flächen des Prismas  $\infty P$  und  $\infty \check{P} 2$ , die aber durch die Streifung der Flächen in einander übergehen, und meistens eine abgerundete Fläche bilden. Nur an den makrodiagonalen Seitenkanten tritt der Winkel des Prismas  $\infty \check{P} 2$  und an den brachydiagonalen der Winkel des Prismas  $\infty P$  deutlich hervor. Es schienen beide Prismen gleich weit ausgebildet. Die geneigten Flächen, die nur an dem oberen Ende  $\alpha$  sich finden, gehören der Pyramide  $P$  an.

1) Krystall wurde auf die untere Endfläche  $b$  gestellt. Er ließ sich wegen der geringen Stabilität nur schlecht untersuchen, zeigte aber beim Abkühlen deutlich die vier Randpole (Taf. I. Fig. 6.), und zwar auf 1.4 und 2.3 +, auf 3.4 und 1.2 —. (Die Flächen sind

im Verhältnis zu dem brachy- und makrodiagonalen Haupt schnitte auf dieselbe Weise bezeichnet als früher). Die Pyramidenflächen zeigten keine Elektricität. In welcher Höhe die Pole über der Grundfläche  $b$  lagen, ließ sich nicht gut bestimmen. Es scheinen nämlich nach andern gleich anzuführenden Versuchen die beiden — Pole (beim Abkühlen) näher an  $a$  zu liegen, die beiden + Pole dagegen näher nach  $b$ .

2) Krystall auf 4 gelegt. Taf. I. Fig. 7. Er berührte nur mit der Mitte der Fläche die Unterlage, die Kanten 3.4 und 1.4 berührten dieselbe nicht. Beim Abkühlen zeigte sich  $b$  —; die beiden negativen Seitenpole lagen hier nach dem oberen Ende  $a$  zu auf den Kanten 1.2 und 3.4, während der eine sichtbare + Pol auf 2.3 mehr nach unten gerückt war. Dasselbe wurde auch durch die Beobachtung beim Erwärmen bestätigt, wo umgekehrt der — Pol auf 2.3 nach  $b$  hin gerückt war, u. s. w. Die Pyramidenflächen zeigten beim Beginn der Abkühlung —, später aber gegen 40° C. sämmtlich +. Es geht also hieraus deutlich hervor, daß außer den vier Randpolen noch die zwei Pole in den Endpunkten der Hauptaxe vorhanden sind, aber besonders der + Pol  $a$  nicht mehr in solcher Stärke wie beim sibirischen Topase. Er war bei dem brasiliischen bis zu einer Temperatur von ungefähr 40° C. durch die nach  $a$  zu liegenden zwei — Pole unterdrückt, und trat erst gegen das Ende der Abkühlung auf, wo ein weniger leichtes Uebergreifen der verschiedenen Elektricitäten statt findet. Ganz ähnliche Erscheinungen haben wir schon bei dem Bergkrystall gefunden (Pogg. Ann. Bd. 50. S. 607 ff.).

3) Krystall auf 3 gelegt. (Taf. I. Fig. 8.) Die Fläche ist gegen die Kante 2.3 zu tief gefurcht. Der Krystall lag mehr mit der Fläche des Prismas  $\propto P$  auf, so daß die Kante 2.3 wohl die Unterlage berührte, aber nicht 3.4. Die Kante 3.4 war nach  $a$  zu etwas verletzt. Die Fläche  $b$  war beim Abkühlen —, ebenso die

Pyramidenfläche in  $a$ , die sich auch bei 30° C. noch nicht umkehrten, so daß sie vollständig unterdrückt waren. Es ist dies erklärlich, weil durch das Aufliegen des Krystalles an der Kante 2.3 mehr + Elektricität abgeleitet wurde, als von 3.4 —. Die beiden negativen Pole liegen auf 1.2 und 3.4 nach oben, die positiven auf 1.4 und 2.3 nach unten. Doch beherrschen auch die Pole noch Theile der Flächen in der Richtung von oben nach unten; so dehnt sich der — Pol über die ganze Kante 1.2 aus, und der + Pol 1.4 beherrscht die an 1.4 anliegende Seite der Fläche 4. Beim Erwärmen verhielt sich der Krystall gerade umgekehrt, so viel wegen der schwächeren Elektricität bestimmt wurde.

4) Krystall auf 2 gelegt. (Taf. I. Fig. 9.) Er lag gegen die Kante 2.3 hin auf, also mit den Flächen des Prismas  $\infty P$ ;  $b$  war —, die Pyramidenflächen 2 und 3 gleichfalls, aber die Pyramidenflächen 4 und auch zum Theil 1 sind +. Der + Pol auf 1.4 beherrschte die Umgebung der Kante 1.4, war aber unten bei weitem stärker und ausgedehnter als oben, und durch Vereinigung mit dem + Pole, der unten auf 2.3 liegt, aber zum Theil abgeleitet war, beherrschte er auch die Theile der Fläche 3, welche nach  $b$  hin lagen. Der eine — Pol lag deutlich auf 3.4 nach  $a$  hin, während der andere schwach angedeutet schien durch schwache — Elektricität auf 1 nach 2 zu.

5) Krystall auf 1 gelegt. Er lag mit der Fläche des Prismas  $\infty \check{P}2$  auf, also mehr nach der Kante 1.2 hin. (Taf. I. Fig. 10.) Der + Pol auf 2.3 war vorhanden, und ungefähr gegen die Mitte der Fläche 2 am stärksten; der — Pol auf 3.4 nach  $a$  hin zeigte sich ebenfalls, so wie auch der zweite + Pol unten auf 4, der zugleich in Verbindung mit dem andern + Pole die untern Theile der Fläche 3 beherrscht. Die Pyramidenflächen schienen — zu seyn. Wenn hier, wie in andern Fällen, das + sich noch auf den Pyramidenflächen in  $a$

zeigte, so hätten wir, wenn wir von *a* nach *b* über 3 oder 4 gingen, vier verschiedene Elektricitäten; erst in *a* +, oben auf 3 und 4 —, unten auf 3 und 4 +, und auf *b* wieder —.

## IV.

Dieser ebenfalls brasiliische Krystall (Taf. I. Fig. 11.) hatte ziemlich dieselbe Ausdehnung der Hauptaxe, wie III.; sein Querschnitt war jedoch bedeutender. Es war dieser der schon früher von mir untersuchte. Er ist begrenzt von den Prismen  $\infty P$  und  $\infty \check{P}2$  (letzteres jedoch ist nur sehr wenig ausgedehnt), der Pyramide *P* und dem horizontalen Prisma  $2\check{P}\infty$ , das nur oben auf der einen Kante 1.2 sich zeigte.

1) Krystall auf *b* gestellt. Er wurde auch auf dieser Fläche stehend erwärmt, und dann abgekühlt, so dass die von der Erwärmung herrührende Elektricität sich namentlich in den obern Punkten erst lange nach dem Ausslöschen der Lampe umkehrte. Er stand nicht mit der ganzen Fläche *b* auf, sondern nur auf einem kleinen Ansatz an der Kante 3.4, und auf dem untern Theile der Kante 1.2. Es zeigten sich die Pyramidenflächen +, die Prismenflächen 1 ganz +, die obern Theile der Flächen 2, 3, 4 waren —, während die Flächen 3 und 4 an den untern Theilen + Elektricität hatten. 2 zeigte an dem untern Ende 0<sup>1)</sup>.

2) Auf 1 gelegt. Die Pyramidenflächen 1 und 2 +, die beiden andern —; die Prismenflächen 2, 3, 4, und ebenso die Fläche *b* —. Wenn auch jetzt beim Abkühlen das + auf den untern Theilen der Prismenflächen

1) Bei der früheren Untersuchung stand der Krystall auf gleiche Weise. Ich hatte das + auf den Pyramidenflächen und unten auf den Prismenflächen wohl gefunden, aber das — oben auf den Prismenflächen nicht vermuht, und also dort gar nicht untersucht. *Il fallait avoir envie de la trouver, pour l'apercevoir* sagt Haüy, in seinem *Traité de minéralogie*, von der Elektricität des Titanites.

chen sich nicht wie in No. 1. zeigte, so trat dasselbe doch deutlich beim Erwärmen (natürlich als —) auf; es waren beim Erwärmen nämlich die oberen Theile der Flächen 2, 3 und 4 +, die untern —, und *b* wieder +.

3) Krystall auf 2 gelegt. Die Pyramidenflächen +; die — Pole zeigten sich oben auf 1 gegen 2 und 3 gegen 4 hin; die + Pole lagen dagegen unten auf 1 und 3. *b* war —, nur an der Kante von 2.3 noch +, wegen der Nähe des + Poles 2.3. Der — Pol auf 3 nach 4 hatte auch einen Theil der entsprechenden Pyramidenflächen eingenommen. Ging man von dem Pole *a* über die Pyramidenflächen und die Mitte der Prismenflächen nach *b* hinab, so fand man deutlich und stark vier verschiedene Elektricitäten, in *a* +, dann auf den Prismenflächen oben —, unten +, und dann in *b* wieder —. Beim Erwärmen umgekehrt.

4) Krystall auf 3 gelegt. (Taf. I. Fig. 11.) Alle Pole waren deutlich vorhanden. Die Pyramidenflächen +, die beiden — Pole auf 1.2 und 3.4 nach oben, die + Pole 1.4 und 2.3 mehr nach unten. Diese überwinden hier die — Elektricität in *b* so weit, dass nur noch ein kleiner Theil derselben an der Kante 3.4 — bleibt, wo das — offenbar noch durch den — Pol auf 3.4 unterstützt wurde. So wie früher der + Pol in *a* unterdrückt wurde, geschah es also hier mit dem — Pole *b*<sup>1)</sup>.

5) Krystall auf 4 gelegt. Aehnlich wie unter No. 4, nur dass die Fläche *b* ganz +, also ihr — Pol vollständig unterdrückt war.

## V.

### Ein ausgezeichnet schöner brasilianischer Topas

1) Ich hatte bei dem früheren Versuche fast den ganzen Krystall + gefunden, und nur ein kleiner Theil an *b* —, wenn er auf einer Seitenfläche lag. Es geht aus den jetzt mitgetheilten Versuchen hervor, dass er zufällig auf der Fläche 3 gelegen hat. Es ist dies um so wahrscheinlicher, da in dieser Lage sich die größten Pyramidenflächen und die Fläche des horizontalen Prismas am besten untersuchen ließen.

(Taf. I. Fig. 12.) von mehr als 3 Zoll Länge. Er wurde begrenzt von denselben Flächen wie III. Die Prismenflächen waren sämmtlich abgerundet, so dass er beim Liegen auf einer Prismenfläche ziemlich mit der Mitte derselben auflag. Unter den Pyramidenflächen waren die auf 2 und 3 sitzenden am größten, also die auf einer Seite des makrodiagonalen Hauptschnittes gelegenen.

1) Krystall auf 1 gelegt. Beim Erwärmen war  $b +$ , beim Abkühlen —. Auf den Prismenflächen zuletzt beim Erwärmen fast überall —, beim Abkühlen fast überall +; ebenso auch die beiden größten Pyramidenflächen.

2) Krystall auf 2 gelegt. (Fig. 12.) Die Pyramidenflächen beim Abkühlen —, ebenso auch  $b$ , und fast die ganzen Prismenflächen; doch trat deutlich und stark der eine positive Pol unten auf 1.4 und den nächsten Umgebungen, so wie auch auf dem nach  $b$  zugelegenen Theile der Fläche 1 auf. Der andere + Pol erschien weniger ausgebreitet ganz unten auf 3 nach 2.3 und  $b$  hin. Beim Erwärmen war die Vertheilung umgekehrt, und der beim Erwärmen + (also beim Abkühlen —) Pol auf 3.4 war leicht nach dem Ende  $a$  zu durch seine Stärke zu bemerken.

3) Krystall auf 3 gelegt. Beim Erwärmen die Pyramidenflächen,  $b$  und fast sämmtliche Prismenflächen +, nur zeigte sich der — (also beim Erkalten +) Pol auf 1.4 und 1 nach  $b$  hin. Beim Abkühlen die Pyramidenflächen +,  $b$  —, die Pyramidenflächen zu Ende ganz +. Anfangs zeigten sich auf 1 und 4 nach oben zu die — Pole, verschwanden aber ungefähr bei einer Temperatur von  $75^{\circ}$  C. Von hier an war der ganze Krystall außer  $b$ , positiv.

4) Krystall auf 4 gelegt. Beim Erwärmen zuletzt Pyramiden- und Prismenflächen fast überall —. Beim Abkühlen Pyramidenflächen und  $b$  —, die Prismenflächen meist +, nur oben noch  $a$  zu eine negative Zone.

## VI.

Beide Endpunkte dieses brasiliischen Krystalles waren durch die Theilungsfäche senkrecht gegen die Hauptaxe begränzt. Die Prismenflächen waren  $\alpha P$  und  $\alpha \check{P} 2$ , letztere etwas mehr ausgedehnt als erstere.

1) Krystall auf  $b$  gelegt. Beim Erwärmen  $\alpha +$ , die Prismenflächen — mit Ausnahme der Theile der Fläche 4, welche in der Mitte und unten nach 3 hin liegen; diese waren aber auch nur anfangs +. Beim Abkühlen  $\alpha -$ , die Seitenflächen meist +; ein starker + Pol deutlich unten auf 2, dagegen auf 3.4 besonders nach oben zu ein schwaches — oder 0, und ebenso auf 1.2 nach oben hin einige Theile 0. Es waren also an diesen Stellen die beiden — Pole durch die + Pole überwunden.

2) Krystall auf  $a$  gestellt. Aehnlich wie vorhin, nur war der stärkste + elektrische Punkt auf 2 jetzt näher nach  $a$  zu gerückt.  $b$  beim Erwärmen +, beim Abkühlen —, jedoch war bei oftmaliger Wiederholung des Versuches  $b$  auch beim Abkühlen +. Ueberhaupt ist in den Stellungen auf  $a$  und  $b$  die Elektricität in  $b$  und  $a$  schwach. Beide Versuche No. 1 und 2. zeigen dasselbe, was Erman fand, die beiden Enden —, die Prismenflächen +. Die Ungleichheit in der Stärke der + Elektricität hat ebenfalls Erman bemerkt <sup>1)</sup>.

3) Krystall auf 1 gelegt. Wir haben schon an allen Krystallen bemerkt, das die verschiedenen Pole auf den Prismenflächen nicht gleiche Stärke zu haben scheinen. Namentlich zeigt sich dies hier wieder, wo gewissmassen nur eine Randaxe deutlich ausgebildet ist (ganz dasselbe wurde auch früher an einigen Bergkrystallen beobachtet); es scheint beim Abkühlen die — Elektricität vorzugsweise die beiden Flächen 2 und 3, und die + Elektricität die beiden Flächen 1 und 4 zu beherrschen. Beim Erwärmen war Taf. I. Fig. 13  $a$  und

1) Poggend. Ann. Bd. XXV. S. 667.

*b* und 4 +, 2 und 3 —, später auch 4 —; beim Abkühlen Fig. 14. *a*, *b* und 4 —, 2 und 3 +. Das — auf 4 und *b* am stärksten. Da beide Enden verbrochen, so lässt sich nicht bestimmen, welches Ende eigentlich dem *a* und *b* entspricht.

4) Auf 2 gelegt. Beim Erwärmen *a*, *b*, 1 und 4 +, 3 aber —; beim Abkühlen *a*, *b*, 1 und 4 —, 3 +.

5) Auf 3 gelegt. Beim Abkühlen *a*, *b*, 1 und 4 —; 2 besonders nach *b* und 3 hin —.

6) Krystall auf 4 gelegt. Beim Erwärmen *a* und *b* +, Prismenflächen —. Beim Abkühlen *a* und *b* —, sonst +, am stärksten auf 3, am schwächsten auf 1 nach 2, wo ein — Pol liegen sollte.

Einen auf gleiche Weise an beiden Enden durch die Theilungsfläche begränzten Krystall musf Erman<sup>1)</sup> zu seinen Versuchen angewendet haben; es geht dies auch daraus schon hervor, dass er ihn auf beide Enden stellen konnte. Er untersuchte die Elektricität auf die Weise, dass er den Krystall auf den Teller eines Elektrometers legte, und die einzelnen Punkte des Krystalls ableitend berührte. Lag der Krystall auf einer Seitenfläche, so erhielt er positive Reaction wenn er irgend eines der beiden Enden ableitend berührte, aber keine wenn er irgend eine der andern Seitenflächen berührte. Stand er auf einem Ende aufrecht, so erhielt er keine Reaction durch Berührung des nach oben stehenden Endes, wohl aber eine negative bei jeder ableitenden Berührung der Seitenflächen. Ich untersuchte meinen Krystall auf gleiche Weise und fand:

7) wenn er auf *b* steht, und die Mitte von *a* abgeleitet wird, so theilt *b* dem isolirten Tische schwaches + mit, aber 0, wenn die ganze Fläche *a* mit dem Finger berührt wird. Werden die Seitenflächen berührt, so giebt *b* stets — Elektricität ab.

1) Poggend. Ann. Bd. XXV. S. 607. Jahrbüch. der Berl. Academ. 1829.

8) Auf *a* gestellt. Ebenso, nur durch ableitende Berührung von *a* theilt *b* dem isolirten Tisch auch schwache — Elektricität mit.

9 u. 10) Auf 1 oder 4 gelegt. Durch Ableitung von *a* und *b* der isolirte Tisch + und keine Reaction durch Berührung von 4 oder 1; durch Berührung von 2 und 3 —.

11 u. 12) Auf 2 oder 3 gelegt. Durch Ableitung von *a* und *b* der Tisch +, durch Ableitung von 4 und 1 schwach +, durch Ableitung von 3 oder 2 schwach —. Es ist dies natürlich, weil 2 und 3 positive, 1 und 4 aber negative Elektricität besitzen. Auch Erman bemerkte Aehnliches, ohne es weiter zu verfolgen. Er sagt: »Zwar ist es einige Mal auch vorgekommen, daß einige Seitenflächen eine etwas stärkere Elektricität bedingten als andere, aber dies schien bei genauerer Prüfung seinen Grund zu haben in einer zufällig grössern Breite der Fläche und der entsprechenden grössern Menge der ableitenden Berührungspunkte; auch könnte immerhin eine etwas grössere Leistungsfähigkeit an einer Stelle des Krystalles zufällig vorwalten.“ Der wahre Grund hiervon liegt in den Polen der Seitenflächen.

### VII.

Dieser brasiliische Krystall war an seinen beiden Enden unregelmässig abgebrochen, und zeigte ebenfalls wie VI an seinen beiden Enden beim Erwärmen +, beim Abkühlen — Elektricität. Auch in der Elektricität seiner Seitenflächen war er dem Krystall VI ziemlich ähnlich, so daß ich die einzelnen Versuche nicht weiter anführen will.

### VIII.

Es war noch nöthig auch einen sächsischen Topaskrystall zu untersuchen, und nachzuweisen, daß auch bei ihm dieselbe Vertheilung der Elektricität sich findet. Der angewandte Krystall war ziemlich groß, jedoch nur an seinem oberen Ende ausgebildet. Unten wurde er von der Theilungsfläche begrenzt. Die mit der Axe paral-

lelen Flächen waren die drei Prismen  $\omega P$ ,  $\omega \check{P}2$ ,  $\omega \check{P}3$ ; die gegen die Axe geneigten  $P$ ,  $\frac{2}{3}P$  und  $2\check{P}\omega$ ; senkrecht gegen die Axe  $0P$ .

1) Er wurde auf  $b$  gestellt;  $a$  war  $+$  beim Abkühlen, und eben so die Kanten 1.4 und 2.3. Die Kanten 1.2 und 3.4 waren bei dem ersten Versuche 0, bei späteren aber schwach —.

2) Krystall auf  $a$  gestellt.  $b$  war — beim Abkühlen und eben so stark 1.2 und 3.4; 1.4 und 2.3 sind 0, nur nach  $a$  hin zeigt sich auf beiden Kanten noch ein sehr schwaches —.

Es geht aus beiden Versuchen sehr deutlich hervor, dass außer der Vertheilung der Elektricität nach der Hauptaxe, auch die andern vier Pole in den Seitenkanten vorhanden sind, und zwar ebenso wie früher die beiden positiven auf 1.4 und 2.3, und die beiden negativen in 1.2 und 3.4. Zugleich zeigt auch der zweite Versuch, dass die negativen Pole auf 1.2 und 3.4 nach dem Ende  $a$  zu liegen. (Bei dem ersten hatte ich auf die genaue Lage nicht geachtet.)

Wir sehen oben einen merkwürdigen Unterschied zwischen den sibirischen und brasiliianischen Krystallen in Beziehung auf die elektrische Vertheilung in der Hauptaxe (die sächsischen scheinen, wenn ich von dem einen untersuchten Krystall auf die übrigen schließen darf, ungefähr die Mitte zu halten, so fern ihre Gestalt mit der Gestalt des untersuchten übereinstimmt). Wir finden gleichfalls einen Unterschied zwischen diesen Krystallen in Beziehung auf die Flächen, welche sie begränzen. Es ist also natürlich, dass wir die elektrischen Abweichungen nur in der Abänderung der Formen zu suchen haben.

In elektrischer Hinsicht unterscheiden sich die sibirischen Krystalle hauptsächlich dadurch von den brasiliianischen, dass bei erstern die elektrische Vertheilung nach der Hauptaxe am stärksten ist, während in den brasiliianischen die positive Elektricität des oberen Endes (ich

rede jetzt der Einfachheit wegen stets nur von der Elektricität während der Abkühlung) sehr leicht durch die auf den oberen Theilen der Kanten gelegenen — Pole überwunden wird. Da nun in den sibirischen Krystallen die Flächen des horizontalen Prismas  $2\check{P}\infty$  und des verticalen Prismas  $\infty\check{P}2$  besonders stark ausgebildet sind, bei den brasiliischen diese Flächen aber nur untergeordnet auftreten, ja die Flächen des horizontalen Prismas  $2\check{P}\infty$  (wenigstens in den von mir untersuchten Krystallen) fast immer fehlen, so liegt es nahe das Verschwinden der positiven Elektricität des oberen Endes  $a$  von dem Verschwinden der Flächen  $2\check{P}\infty$  und  $\infty\check{P}2$  abhängig zu machen. Es lässt sich auch der Grund dieses Zusammenhangs näher angeben. Die Gestalten  $2\check{P}\infty$  und  $\infty\check{P}2$  entstehen aus der Grundgestalt durch Verlängerung der Brachydiagonale, die in der Gestalt  $2\check{P}\infty$  ins Unendliche, in der Gestalt  $\infty\check{P}2$  aber nur um das Doppelte vergrößert ist. In der Brachydiagonale liegen, wie wir gesehen, aber die beiden positiven Pole. Wir können uns also gar nicht wundern, wenn durch die Vergrößerung der positiven Brachydiagonale die positive Elektricität des oberen Endes verstärkt wird, und diese Verstärkung namentlich mehr noch durch die Verlängerung bis ins Unendliche (durch die Gestalt  $2\check{P}\infty$ ) als durch die bloße Verdoppelung (in der Gestalt  $\infty\check{P}2$ ) hervorgebracht wird. Es stimmt hiermit auch sehr gut überein, dass bei dem Krystall No. IV. sich unter allen brasiliischen am oberen Ende die stärkste positive Elektricität fand; er allein trug auch unter allen am oberen Ende noch auf der einen Seite die eine Fläche von  $2\check{P}\infty$ .

Ja es scheint, als ob die positive Elektricität des oberen Endes allein durch die Gestalten, welche zur brachydiagonalen Krystallreihe gehören, bedingt sey. Be-

trachten wir nämlich die beiden von Häuß beobachteten vollständigen aber unsymmetrischen Topaskrystalle genauer, so sind es wirklich brachydiagonale Gestalten, welche das obere Ende von dem untern unterscheiden. Bei dem einen sind es die Flächen von  $\ddot{P}\infty$ , bei dem andern die Flächen von  $\frac{1}{2}\ddot{P}2$ , welche nur an dem obern Ende sich finden (in beiden Gestalten hat die Brachydiagonale noch dazu dieselben Werthe als in  $2\ddot{P}\infty$  und  $\infty\ddot{P}2$ ).

In den an beiden Enden durch die Theilungsfläche begränzten Krystallen VI. und VII. finden wir, wenigstens in der Lage auf einer Seitenfläche, an beiden Enden negative Elektricität, das aber doch beide Enden nicht ganz gleich sind zeigen die Versuche VI, 1 und 2, bei denen der Krystall auf den Flächen *a* und *b* stand. Die Fläche *a* war —, *b* dagegen nur im ersten Versuche —, sonst +. Wüsste man, wie dieses Bruchstück im ganzen Krystall gesessen hätte, so könnte man die Erscheinung sicher erklären. Nehmen wir an, dass das Ende *a* wirklich dem obern Ende zunächst gelegen habe, und *b* dem untern, so wäre die — Elektricität in *a* Folge des Uebergreifens der negativen Pole auf den Kanten, die sich in der Nähe von *a* finden, und die + Elektricität in *b* Folge des Uebergreifens der positiven Pole. Es ist dies wahrscheinlich, weil, wenn er auf einer Seitenfläche liegt, beide Enden stark — sind, also nur ein Ueberwiegen der — Elektricität über den + Pol *a* sich zeigt; die negative Elektricität in *b* bleibt, wie in den meisten der übrigen brasiliischen Krystalle, an denen auch ein solches Ueberwiegen der — Elektricität in der Nähe von *a* sich findet.

Es ist mir nicht unwahrscheinlich, dass bei den übrigen Krystallen, in denen ich bis jetzt nur eine elektrische Axe gefunden habe, auch in den übrigen krystallographischen Axen noch elektrische Axen liegen. So hat

vielleicht der Turmalin nach seinen drei Randaxen auch noch schwache elektrische Axen, wie der Bergkristall außer seinen drei elektrischen Randaxen nach der Hauptaxe eine schwache Vertheilung zeigt. Die Auffindung dieser elektrischen Axen in den übrigen Krystallen wird vielleicht durch die jetzt mitgetheilten Versuche über den Topas erleichtert, wo der krystallographische Zusammenhang der unsymmetrischen Flächen mit der einen Nebenaxe (der Brachydiagonale der Basis) auch zu gleicher Zeit den elektrischen Zusammenhang anzeigt. So sind es beim Zucker und bei der Weinsäure die Flächen des Klinoprismas, welche die Unsymmetrie hervorbringen. Die Orthodiagonale, welche bei ihnen als elektrische Hauptaxe dasteht, ist nun an dem Ende, an welchem das Klinoprisma erscheint, positiv; demnach enthielte dann die Klinodiagonale zwei positive Pole an ihren Enden (wie die Brachydiagonale des Topases), und die Hauptaxe zwei negative Pole (wie die Makrodiagonale des Topases), wenn nicht ein anderes krystallographisches System andere Erscheinungen hervorbringt. Auch können diese Pole sehr versteckt werden durch die Stärke der elektrischen Hauptaxe, so daß sie nur in geeigneten Krystallen sichtbar werden.

Vor allem aber scheinen mir diese Versuche über den Topas neues Licht zu werfen auf die mit dem weinsäuren Kali-Natron angestellten. Dieses Salz gehört auch mit dem Topas zu demselben krystallographischen Systeme. Ich fand in dem als Zwilling betrachteten Krystall desselben (Pogg. Ann. Bd. XLIX. S. 502.) 4 Pole, von denen je zwei gegenüberliegende gleichnamig elektrisch waren. Diese damals einzige Vertheilung der Elektricität, die noch dazu ganz mit der Elektricität der Zwillinge des Zuckers und der Weinsäure übereinstimmt, veranlaßte mich auch diesen Krystall als Zwilling zu betrachten. Nehmen wir ihn indess als einfachen Krystall,

und stellen ihn so, dass die beiden an den entgegengesetzten Enden gleichnamigen Axen in die krystallographischen Nebenachsen fallen, so stimmt seine Elektricität mit der Elektricität des Topases überein, nur ist die Elektricität nach der neuen Hauptaxe noch nicht bestimmt.

Auch im Titanit scheint außer den bis jetzt bestimmten zwei elektrischen Axen noch eine dritte in der Richtung der Orthodiagonale vorhanden zu seyn. Darauf deuten mehrere der in Pogg. Ann. Bd. L. S. 247 ff. mitgetheilten Beobachtungen, dass nämlich in den Endpunkten dieser Diagonale die Elektricität oft stärker war als in der Ebene des klinodiagonalen Hauptschnittes, der die beiden schon bestimmten Axen enthält. Es ließ sich der Krystall nur nicht in geeignete Lagen bringen, um diese Axe mit Sicherheit zu bestimmen.

### *III. Einige Versuche über den Einfluss der Form und der Temperatur auf die Elektricität des Boracits; von Dr. Hankel.*

Es ist für die Elektricität der Krystalle von der größten Wichtigkeit, die elektrischen Pole an den verschiedenen vorkommenden Krystallgestalten eines und desselben Minerales genau kennen zu lernen, indem wahrscheinlich der Grund des Auftretens der verschiedenen Flächen in dem verschiedenen Verhalten der elektrischen Axen liegt. Ich habe diese Untersuchung genauer durchgeführt für den Topas (s. die vorhergehende Abhandlung), und gezeigt, wie mit dem Auftreten der Flächen des horizontalen Prismas  $2\ddot{P}\infty$ , welche an den sibirischen Krystallen sich finden, eine große Veränderung in den elektrischen Axen verbunden ist; indem nur bei dem deutli-

chen Vorhandenseyn dieser Flächen die polarische Hauptaxe stark elektrisch sich zeigt, während bei den brasilianischen Krystallen, wenn jene Flächen fehlen, allein die zwei in der Richtung der Diagonalen der Basis gelegenen nicht polarischen (sondern an beiden Enden gleichnamigen) Axen sich hinlänglich stark ausgebildet finden.

Das Folgende betrifft das Verhalten der elektrischen Axen beim Boracit, wenn er in Würfeln krystallisiert, und wenn der Würfel durch die Abstumpfung der Kanten in das Rhombendodekaëder übergeht. Zu allen früheren (in diesen Annalen Bd. L. S. 471 — 496.) angeführten Untersuchungen dienten entweder das Rhombendodekaëder mit kleinen Würfel- und Tetraederflächen, oder Würfekristalle, deren Kanten ziemlich stark abgestumpft waren. Bei allen diesen Versuchen zeigten sich die elektrischen Pole in den Octaederecken des Rhombendodekaëders, oder in den jenen entsprechenden Mitten der Würfelflächen nur schwach, dagegen die Pole in den Würfelecken sehr stark. Nicht wenig verwundert war ich, als ich bei der Untersuchung eines kleinen linien-großen Boracitwürfels, dessen Kanten vollkommen scharf, und dessen abwechselnde Ecken nur schwach abgestumpft waren, die Pole in der Mitte der Würfelfläche mit einer Intensität auftreten sah, welche die Stärke der Pole in den Würfelecken viele Male übertraf. Die Pole in der Mitte der Würfelflächen unterdrückten in den meisten Lagen des Krystalles die Pole in den Ecken gänzlich, während bei den früheren Versuchen häufig ein umgekehrtes Verhalten sich fand. Dafs die Würfelecken aber ebenfalls ihre elektrischen Pole besaßen, ließ sich auch in dem Falle der gänzlichen Unterdrückung derselben noch leicht aus der Stärke und Schwäche der abwechselnden Ecken wahrnehmen. Gesetzt nämlich, es war die Würfelfläche in ihrer Mitte stark +; dann wurden die beiden in ihren Endpunkten gelegenen + Pole durch

ihren Einfluß verstärkt (erlangten jedoch nie eine Stärke, welche der Stärke des Poles in der Mitte gleich kam); die beiden andern in ihren Endpunkten gelegenen negativen Pole dagegen sehr geschwächt oder meistens ganz aufgehoben, so daß sie in dem letzten Falle ein schwaches + zeigten, als Ueberschuss der Kraft des + Poles in der Mitte der Fläche über die — Pole in den Ecken.

Es geht also aus diesen Versuchen deutlich hervor, daß, wie die Stärke der polarischen Hauptaxe beim Topas, an die Flächen des horizontalen Prismas  $2\tilde{P}\infty$  gebunden war, so hier die Stärke der Pole in der Mitte der Würfelflächen von der größern oder geringern Ausdehnung dieser Fläche abhängt. Ist die Elektricität bei der Bildung der Krystalle eine wirksame Kraft, so ist es die nach drei rechtwinklichen Axen polarisch vertheilte Elektricität, welche die Flächen des Boracitwürfels erzeugt, so wie die polarische Vertheilung derselben in der Hauptaxe beim Topas die Flächen des horizontalen Prismas  $2\tilde{P}\infty$  hervorruft.

Die elektrischen Pole erlitten auch bei diesem Krystall dieselben Wechsel wie früher, weshalb ich die speciellen Versuche nicht weiter anführen will. Da die einen 3 gleichnamig elektrischen Flächen um einen Eckpunkt, die 3 andern unter sich ebenfalls gleichnamigen Flächen aber um den entgegengesetzten Eckpunkt liegen, so erhalten diese beiden Würfellecken einen ausgezeichneten Charakter, und ihre Verbindungsline kann und muß als Hauptaxe betrachtet werden. Stellen wir diese Hauptaxe senkrecht, so ist zu Ende der Abkühlung, wenn der positive Pol derselben, z. B. der obere ist, die Vertheilung der Elektricität an diesem Krystall von oben nach unten so: + in der oberen Polecke; — in der Mitte der 3 umgebenden Flächen und in der Mitte der 3 zunächst nach oben liegenden Würfellecken; + in den untern 3 Würfellecken und in der Mitte der 3 untern Würfelflächen; — in der untersten Polecke. Es ist

also ganz dieselbe Vertheilung, wie ich sie S. 482 jener schon erwähnten Abhandlung nach den Versuchen an den Dodekaëder angegeben habe.

Ich hatte am Schluss der so eben erwähnten Abhandlung über den Boracit die Meinung ausgesprochen, dass vielleicht in den rhombischen Zwischenaxen, welche die Mitte zweier gegenüberliegender Würfelkanten mit einander verbinden, noch neue elektrische Pole lägen, und glaubte zu ihrer Auffindung sey das Rhombendodekaëder der schicklichste Körper. Aber selbst bei der sorgfältigsten Untersuchung habe ich keinen deutlichen polarischen Gegensatz wahrnehmen können. Fast alle Mittelpunkte der Rhombendodekaëderflächen zeigten sich +, nur hin und wieder trat — auf. Es beweisen diese Versuche jedoch keineswegs unbedingt das Nichtvorhandenseyn dieser Pole, da es sehr gut möglich ist, dass sie nur schwach sind, und ihre Elektricität durch den Einfluss der nahe gelegenen Ecken gestört wird.

Es diente zu dieser Untersuchung das schon früher so vielfach untersuchte (Versuchsreihe I — XX der frühen Abhandlung) Rhombendodekaëder von ungefähr  $1\frac{1}{2}$  Linie Durchmesser. Der Krystall wurde dieses Mal nur so stark erhitzt, dass beim Erkalten bloß ein Wechsel eintrat, während früher die Hitze so hoch gesteigert war, dass beim Erkalten 2 Wechsel sich zeigten. Diese Verschiedenheit der Temperatur, welcher der Krystall in den beiden Versuchsreihen ausgesetzt war, übte auf die Elektricität der Octaëderecken einen merkwürdigen Einfluss aus. Beim Erkalten nämlich (beim Erwärmen wurde nicht beobachtet) zeigten die Octaëderecken gerade die umgekehrte Folge in dem Auftreten der Elektricität, als in den früheren Versuchen (I — XX.); eine Ecke, die früher beim Erkalten + — war, zeigte jetzt — + und umgekehrt. Dies trat namentlich an den stärksten Octaë-

derecken auf das Bestimmteste heraus (es waren nämlich jetzt sowohl als früher, nicht alle Ecken gleich stark, aber diese relative Stärke hatte sich durch die Verschiedenheit der Temperatur, welcher der Krystall ausgesetzt gewesen war, nicht merklich geändert). Die Würfellecken zeigten ihre Elektricität wie früher.

#### IV. Eisenwasserstoff.

**H**r. A. Dupasquier, Prof. der Chemie zu Lyon, hat beobachtet, dass, wenn man Eisen (Nägel, Draht, Feilicht) in Salzsäure oder besser Schwefelsäure auflöst, das entwickelte Wasserstoffgas nicht nur metallisch und knoblauchartig riecht, und, angezündet, mit äußerlich gelber, innerlich grüner Flamme brennt, sondern auch (vermuthlich auf eine gegenübergehaltene Porzellanplatte) rostfarbene, oder röthliche und zuweilen metallisch irisirende Flecke absetzt. Dies ist der Fall, so lange die Gasentwicklung dauert, und wenn man auch, um jede Spur von mechanisch fortgerissenem Eisensalz zurückzuhalten, das Gas zuvor durch vier mit Aetzkalilauge gefüllte Flaschen geleitet hat. Das Eisen ist also mit Wasserstoff zu Eisenwasserstoff verbunden. Dieses und Phosphorwasserstoff sind die einzigen Gase, welche von der Aetzkalilauge nicht absorbirt werden. Leitet man nun das so gereinigte Gas einige Stunden lang in concentrirte Salpetersäure von  $45^{\circ}$ , so findet man hernach darin etwas Eisenoxyd und Phosphorsäure. Die erwähnten gelben Flecke verschwinden durch Chlorgas augenblicklich, lösen sich in Salpetersäure, und reagiren mittelst Cyancyanium, Schwefelwasserstoffammoniak u. s. w. unzweideutig auf Eisen. Durch Waschen mit einer Auflösung von Quecksilberchlorid wird das Eisenwasserstoffgas vollständig zersetzt, und diess ist ein Mittel sich reines Wasserstoffgas zu verschaffen. (*Compt. rend. T. XIV. p. 511.*)

**V. Ueber die Schwefelcyanmetalle;  
von Meitzendorff.**

**E**s sind fast dreissig Jahre verflossen, seit Porret seine Versuche über die Schwefelcyanmetalle bekannt gemacht hat <sup>1)</sup>), die außerdem so wenig vollständig waren, daß man von der Mehrzahl dieser Salze fast nichts weiter anzugeben weiß, als daß sie in Wasser leicht auflöslich seyen. Später beschrieb Th. v. Grotthuſſ einige dieser Verbindungen <sup>2)</sup>), doch war seine Arbeit, gleichwie die spätere von Berzelius, mehr auf die Zusammensetzung der Säure selbst und des Kalisalzes gerichtet.

In neuerer Zeit untersuchte Liebig <sup>3)</sup> das neutrale und basische Schwefelcyanblei, so wie Claus <sup>4)</sup> das Kupfer- und Quecksilbersalz, Boekmann <sup>5)</sup> endlich die Doppelsalze, welche das Quecksilbercyanid mit verschiedenen Sulfocyaniden bildet.

Ich habe mich in dem Laboratorium des Hrn. Dr. Rammelsberg in Berlin mit der Darstellung und näheren Untersuchung dieser Klasse von Verbindungen beschäftigt, und theile im Nachfolgenden die Resultate der Arbeit mit, in welcher einzelne Punkte, wie z. B. die merkwürdige Zersetzung, welche das Sulfocyanür des Kupfers durch Wasser erfährt, von besonderem Interesse seyn möchten.

Die zur Darstellung der Salze erforderliche Säure wurde stets durch Destillation aus dem Schwefelcyan-

1) *Phil. Transact. f. 1814.* — Schweigg. Journ. XVII. S. 274.

2) Schweigg. Journ. S. XX. 226.

3) Diese Annalen, Bd. XV. S. 545.

4) Journ. f. prakt. Chemie, XV. S. 401.

5) Annalen der Pharmacie, XXII. S. 153.

lum mittelst einer Säure dargestellt. Die angewandte Säure war verschiedener Art, es wurde Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Weinstinsäure dazu genommen, ohne dadurch eine wesentliche Verschiedenheit hinsichts der Ausbeute an Säure zu erhalten. Auch waren die Nebenproducte dieselben, die in einer Entwicklung von Cyanwasserstoff, Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff bestanden.

Im Rückstande befand sich, außer dem Kalisalze und dem gleichzeitig gebildeten Ammoniaksalze, ein unlöslicher, gelber und flockiger Körper, den man im Allgemeinen für Schwefelcyan hält.

Diese sind die Nebenproducte, deren Quantitäten nach der Verschiedenheit der angewendeten Säuremenge und ihrer Verdünnung oder nach der Temperatur bei der Destillation veränderlich waren.

Stärkere und mehr Säure, so wie höhere Temperatur gaben mehr von ihnen; weniger und verdünntere Säure, so wie niedrigere Temperatur erhöhten dagegen die Ausbeute an Schwefelcyanwasserstoffsäure, und die Erzeugung von Schwefelkohlenstoff blieb mitunter ganz aus.

Um eine nicht zu schwache Säure zu erhalten, wurde das Verhältniss von gleichen Atomen Schwefelcyankalium und Schwefelsäure, letztere mit dem vierfachen Gewichte Wasser verdünnt, angewendet, und dabei das günstigste Resultat erhalten. Die Schwefelcyanwasserstoffsäure hatte dann ein spec. Gewicht von 1,0082.

Die Menge der erwähnten Nebenproducte war Ursache, daß man durch Sättigung der Säure mit Kali nur etwa halb so viel Salz erhielt, als zu ihrer Darstellung nötig war.

Vogel gibt an<sup>1)</sup>, daß sich nur dann Schwefelwasserstoff bei der Destillation der Schwefelcyanwasserstoffsäure entwölfe, wenn bei der Bereitung des dazu verwendeten Schwefelcyankaliums das Gemenge von Blut-

1) Schweigg. Journ. XXIII. S. 15.

laugensalz und Schwefel bei zu hoher Temperatur zusammengeschmolzen sey, was zur Bildung von Schwefelkalium Veranlassung gebe, und dass mithin kein Schwefelwasserstoff frei würde, wenn das zur Destillation angewendete Schwefelcyankalium frei von Schwefelkalium sey.

Bei den vielfach angestellten Destillationen, wozu ein Schwefelcyankalium genommen wurde, welches ganz rein war, hat sich aber stets Schwefelwasserstoff entwickelt, ein Beweis, dass schon allein die Einwirkung der angewandten Säure bei erhöhter Temperatur hinreicht, um das Schwefelcyankalium auf diese Weise zu zersetzen.

Man hat angegeben, dass bei Anwendung von Schwefelsäure diese mit schwefliger Säure verunreinigt würde; dieses findet aber nicht statt, da bei der Destillation sich immer ein Ueberschuss von Schwefelwasserstoff entwickelt. Man erhält dann freilich eine Säure, welche von niedergefallenem Schwefel getrübt ist, die aber nach kurzer Zeit vollständig klar wird und keine schweflige Säure enthält. Wenn man die erhaltene Schwefelcyanwasserstoffsäure, die mit Schwefelwasserstoff und Cyanwasserstoff verunreinigt ist, in flachen Schalen, die mit Papier bedeckt sind, einige Tage dem Zutritt der Luft aussetzt, so verdunsten diese Beimengungen vollständig.

Andere Bereitungsmethoden der Säure wurden zwar auch versucht, erwiesen sich jedoch nicht vortheilhafter. So z. B. die Zersetzung der basischen Bleiverbindung durch Schwefelwasserstoffgas, welche wegen der Unlöslichkeit und Schwere jenes Körpers nur sehr langsam und unvollständig erfolgt.

#### Schwefelcyannatrium.

Es wurde durch Sättigen von Schwefelcyanwasserstoffsäure mit kohlensaurem Natron dargestellt. Durch Abdampfen im Wasserbade wurde die Lösung concentrirt, und da die Krystallisation, wegen der grossen Zerfließlichkeit des Schwefelcyannatriums, in der freien Luft

nicht stattfinden konnte, so wurde die concentrirte Lösung unter eine Glocke über Schwefelsäure gestellt.

Das Schwefelcyannatrium krystallisierte langsam in rhombischen Tafeln. Aus einer weingeistigen Auflösung schiefst es besser an, als aus einer wässrigen. Das Salz ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und eben so zerfließlich.

Wegen dieser grossen Neigung, zu zerfließen, ist es sehr schwierig, das Salz zu einer Analyse geeignet zu erhalten, da es schon während des Trocknens der Kry-stalle zwischen Löschpapier Feuchtigkeit anzieht, und, setzt man dies fort, selbst zerfließt.

Aus diesem Verhalten ist auch der Verlust bei den angestellten Analysen abzuleiten.

Das so viel als möglich getrocknete Salz, welches einmal aus einer wässrigen, das andere Mal aus einer alkoholischen Auflösung krystallisiert war, wurde in einem Platintiegel mit mässig verdünnter Schwefelsäure übergossen. Unter Entwicklung von Cyanwasserstoff und Schwefelcyanwasserstoff zersetzte sich das Salz, wobei sich ein gelber flockiger Körper abschied. Beim Abdampfen der Masse entwickelte sich schweflige Säure und später Schwefelkohlenstoff, so wie Cyangas, wobei ein Theil vom Schwefel aus dem Tiegel herausbrannte. Zuletzt blieb schwefelsaures Natron zurück, welches beim Glühen in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak von seiner überschüssigen Schwefelsäure befreit wurde.

Bei einer von den angestellten Analysen zeigte sich bei angewandter Glühbitze eine sehr lebhafte Lichterscheinung, die sehr lebhaft war und längere Zeit dauerte. Die ganze Masse im Tiegel erglühte nämlich mit rosenrother Farbe. Diese Lichterscheinung wurde bei wiederholten Zersetzung nicht wieder beobachtet.

Die Resultate von vier Analysen waren folgende:

I. 1,185 Grm., welche aus einer wässrigen Auflösung krystallisiert waren, gaben 1,011 schwefelsaures Natron, in welchen 0,329 Natrium enthalten sind.

II. 0,806 Grm. eines umkristallisierten Salzes gaben: 0,6703 schwefelsaures Natron, in welchem 0,2186 Natrium enthalten sind.

III. 0,564 Grm. aus einer alkoholischen Auflösung kristallisierte, gaben: 0,471 schwefelsaures Natron, in welchen 0,153 Natrium enthalten sind.

IV. 1,620 Grm. eines umkristallisierten Salzes gaben: 1,382 schwefelsaures Natron, in welchen 0,450 Natrium enthalten sind.

Folglich enthalten 100 Theile des Salzes, wenn man aus den Natriumgehalt das Schwefelcyan berechnet:

	I.	II.	III.	IV.
Natrium	27,84	27,121	27,12	27,77
Schwefelcyan	69,95	68,262	68,27	69,87
Verlust (Wasser)	2,21	4,617	4,61	2,36
	100,00.	100,00.	100,00.	100,00.

Da die Quantität Wasser, worin der Verlust bei dieser Analyse besteht, viel weniger als 1 Atom ausmacht (= 9,91 Proc.), so ist das Salz, gleich dem Kaliumsalze, wasserfrei.

Die berechnete Zusammensetzung ist:

Natrium	28,43
Schwefelcyan	71,57
	100,00.

#### Schwefelcyanammonium.

Das Schwefelcyanammonium wurde durch Sättigen der Schwefelcyanwasserstoffsaure mit kohlensaurem Ammoniak dargestellt.

Nach dem Concentriren im Wasserbade kristallisierte das Salz über Schwefelsäure in glänzenden Tafeln. Es ist weniger leicht zerfließlich als das Natriumsalz, leicht auflöslich in Wasser und Alkohol, und effloresciert gern.

Um einen etwaigen Wassergehalt zu bestimmen, wur-

den 1,201 Grm. des Salzes zwischen Löschpapier gut getrocknet, in Wasser gelöst und in einem Kolben mit einem Ueberschus von kaustischem Kali versetzt und gekocht.

Um sicher alles Ammoniak überzutreiben, wurde ein grosser Theil der Flüssigkeit in die verdünnte Chlorwasserstoffsäure der Vorlage überdestillirt. Die erhaltene Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak wurde dann in einer Platinschale bis zur Trockniß abgedampft, der Rest vorsichtig und scharf getrocknet, und, um einen Gehalt an Chlorkalium in Abrechnung bringen zu können, verflüchtigt.

1,201 Grm. des Salzes gaben so 0,808 Chlorwasserstoff-Ammoniak = 0,279 Ammonium.

Mithin in 100 Theilen:

	Berechnet.
Ammonium	23,23
Schwefelcyan	76,34
	<hr/> 100,00.

Es wäre danach auch das Schwefelcyanammonium ein wasserfreies Salz.

Die merkwürdigen Zersetzungspredkte dieses Salzes bei erhöhter Temperatur sind von Liebig untersucht worden.

#### Schwefelcyanbaryum.

Dieses Salz wurde durch Sättigen der Schwefelcyanwasserstoffsäure mit kohlensaurer Baryterde dargestellt. Die concentrirte Lösung schieft, über Schwefelsäure gestellt, in langen Nadeln an, die zerflieslich sind, bei fortgesetztem Stehen über Schwefelsäure aber verwittern. Sie sind in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Zur Bestimmung des Wassergehalts wurden 2,164 Grm. des Salzes, sorgfältig getrocknet, in Wasser gelöst, die Auflösung sauer gemacht und mit Schwefelsäure die Baryterde gefällt.

Nach dem Trocknen und Glühen wog dieselbe 1,738, in welchen 1,0215 Baryum enthalten sind.

Danach in 100 Theilen:

	Berechnet.
Baryum	47,23
Schwefelcyan	40,36
Wasser	12,41
	100,00.

Die Formel wäre danach  $\text{Ba}^{\text{C}}\text{y} + 2\text{H}^{\text{+}}$  ).

Diese 12 Proc. Wasser verliert das Salz bei einer Temperatur zwischen 160° und 170°. Wird das Salz beim Zutritt der Luft erhitzt, so bräunt es sich, schmilzt, entwickelt schweflige Säure, Cyangas, Schwefelkohlenstoff, Stickgas und ein Theil vom Schwefel brennt fort. In der Glühhitze zeigt es eine ähnliche Lichterscheinung, wie die war, welche bei der Zersetzung des Natriumsalzes beobachtet wurde. Wasser löst aus dem Rückstande Schwefelbaryum auf, ungelöst bleiben kohlensaure und schwefelsaure Baryterde.

Das von seinem Wassergehalte befreite Salz wurde beim Ausschlus der Luft einer erhöhten Temperatur ausgesetzt. Es bräunte sich und schmolz zusammen.

Der Rückstand erstarrte nach dem Erkalten krystallinisch, und enthielt das unzersetzte Salz.

Etwas sublimirter Schwefel, eine Spur von Schwefelwasserstoff, in der mit Wasser gefüllten Vorlage aufgefangen, sehr wenig Stickgas und im Rückstande etwas Kohle waren Nebenproducte, die wohl nur dadurch entstanden waren, dass das Salz eine Spur von Feuchtigkeit enthalten hatte.

1) Porret erhielt aus 10 Gran des Salzes 10,5 schwefelsauren Baryt, d. h. 61,7 Proc. Baryum. Aber selbst das wasserfrei Salz enthält nur 53,9 Proc. von letzterem.

Schwefelcyanstrontium.

Es wurde durch Sättigen der Schwefelcyanwasserstoffsaure mit kohlensaurer Strontianerde dargestellt.

Durch Abdampfen im Wasserbade concentrirt, krystallisirte das Salz über Schwefelsäure in warzenförmigen Massen. Auch aus einer alkoholischen Auflösung wurden keine guten Krystalle erhalten. Das Salz zerfliesst leicht, und verwittert, wenn man es länger über Schwefelsäure stehen lässt.

Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich.

2,3715 Grm., welche aus einer weingeistigen Auflösung krystallisiert waren, wurden zwischen Löschpapier getrocknet, in Alkohol gelöst und die Strontianerde mit Schwefelsäure gefällt. Nach dem Glühen wurden 1,711 schwefelsaure Strontianerde erhalten, welche 0,815 Strontium entsprechen.

In 100 Theilen also:

Berechnet.

Strontium	34,36	33,84
Schwefelcyan		45,28
Wasser		20,88
		100,00

Dies würde die Formel  $\text{Sr} \cdot \text{Cy} + 3\text{H}$  geben.

Das Salz gibt sein Wasser bei erhöhter Temperatur nur schwierig ab, und fängt zwischen  $160^\circ$  und  $170^\circ$  an sich zu zersetzen.

Die Zersetzungspoducte sind denen des Baryumsalzes analog.

Schwefelcyancalcium.

Das Salz wurde durch Sättigen der Schwefelcyanwasserstoffsaure mit kohlensaurer Kalkerde dargestellt.

Nachdem die Auflösung im Wasserbade abgedampft war, krystallisierte das Salz erst nach langer Zeit über

**Schwefelsäure.** Die Krystallform konnte nicht bestimmt werden.

Es ist ein sehr leicht zerfließliches Salz, welches nach längerem Stehen über Schwefelsäure verwittert. Auch in Alkohol ist es leicht löslich.

I. 2,35 Grm., die aus einer alkoholischen Auflösung krystallisiert waren, wurden getrocknet und mit Schwefelsäure zersetzt. Nach dem Abdampfen der Masse und Verjagen der überschüssigen Schwefelsäure wurden 1,444 schwefelsaure Kalkerde erhalten = 0,431 Calcium.

II. Eine andere Analyse von einem umkrystallisierten Salze gab von 1,765 Grm. 1,088 schwefelsaure Kalkerde = 0,322 Calcium.

Mithin in 100 Theilen:

	I.	II.	Berechnet.
Calcium	18,34	18,24	19,31
Schwefelcyan			55,23
Wasser			25,46
			100,00

Es wären diese Resultate folglich annähernd der Formel  $\text{Ca}(\text{Cy} + 3\text{H})$  gemäß.

Dieses Wasser verliert auch das Calciumsalz noch nicht vollständig bei einer Temperatur zwischen 160° und 170°, wobei es sich zu zersetzen anfängt.

In höheren Temperaturen verhält es sich dem Baryumsalze analog.

#### Schwefelcyanmagnesium.

Das Salz wurde ebenfalls durch Sättigen der Schwefelcyanwasserstoffsaure mit kohlensaurer Talkerde dargestellt.

Es krystallisiert nach dem Abdampfen über Schwefelsäure in nicht zu bestimmender Form. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich.

1,021 Grm. wurden zwischen Löschpapier getrocknet,

mit Schwefelsäure zersetzt und die überschüssige Schwefelsäure durch Abdampfen verflüchtigt. Es wurden so 0,582 schwefelsaure Talkerde erhalten, welche 0,121 Magnesium entsprechen. Danach wären in 100 Theilen:

	Berechnet.
Magnesium	11,85
Schwefelycyan	54,62
Wasser	33,57
	100,00

Daraus würde sich die Formel  $Mg^{\prime\prime} Cy + 4 H$  ergeben. Das Salz konnte ohne bedeutende Zersetzung nicht von seinem Wasser vollständig befreit werden.

Wird es, so viel als möglich davon befreit, einer erhöhten Temperatur beim Ausschlüsse der Luft ausgesetzt, so schmilzt es unter Aufblähen und bräunt sich. Unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Stickgas wird es endlich fest und pulvrig. Dieser Rückstand wird von Wasser nicht vollständig gelöst, das Ungelöste besteht aus kohlensaurer Talkerde, der aufgelöste Theil hingegen entwickelt mit Säuren Schwefelwasserstoff und fällt Bleioxydauflösungen mit brauner Farbe. Er enthält also Schwefelmagnesium, welches sich hier im Entstehungsmomente in fester Form hat bilden können.

#### Schwefelycyanaluminium.

Das zur Darstellung dieses Salzes nötige Thonerdehydrat wurde aus einer Auflösung von Alaun mittelst kohlensauren Kalis gefällt. Dieses von Schwefelsäure freie Thonerdehydrat wurde, nach nochmaliger Fällung durch Ammoniak, mit Schwefelycyanwasserstoffsaure zusammengebracht und die Auflösung durch Erwärmen unterstützt. Sie ging nur sehr langsam von statten. Die etwas trübe Flüssigkeit wurde filtrirt und im Wasserbade abgedampft. Sie trübt sich dabei sehr bald wieder, und setzte beim fortgesetzten Abdampfen immer

mehr von einer gelben Substanz an die Wände der Abdampfschale ab. Unter Entweichen von Schwefelcyanwasserstoffsäure wurde endlich die Masse trocken. Wasser löste von dem trocknen Rückstande einen Theil auf, der andere blieb als gelbe Flocken ungelöst.

Der ausgelöste Theil wurde über Schwefelsäure gestellt, über welcher er nach längerer Zeit gummiartig eingetrocknete. Der ungelöste Theil hingegen sah gelb aus, wurde durch Trocknen über Schwefelsäure hart, und Säuren griffen ihn dann wenig an. Kali hingegen löste ihn beim Kochen auf. Der ausgelöste Theil ist wohl das neutrale Salz, der ungelöste hingegen ein basisches, welches sich durch Verlust an Schwefelcyanwasserstoffsäure gebildet hat.

Porret will das Schwefelcyanaluminium in Octaëdern krystallisiert erhalten haben. Vielleicht waren diese Krystalle nichts weiter als Alaun.

#### Schwefelcyanmangan.

Das Schwefelcyanmangan wurde durch Sättigen der Schwefelcyanwasserstoffsäure mit kohlensaurem Manganoxydul dargestellt. Es krystallisiert über Schwefelsäure in nicht zu bestimmender Form, und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich.

1,8875 Grm. des Salzes wurden zwischen Löscheppier getrocknet, in Wasser aufgelöst und das Manganoxydul mit kohlensaurem Natron gefällt. Nach dem Glühen gab dasselbe 0,63 Grm. Manganoxyd-Oxydul, in welchen 0,454 Mangan enthalten sind.

Danach in 100 Theilen:

	Berechnet.
Mangan	24,05
Schwefelcyan	51,73
Wasser	23,84
	<hr/>
	100,00.

Diese Zusammensetzung würde der Formel  $Mn\text{Cy} + 3\text{H}$  entsprechen.

Bei einer Temperatur zwischen  $160^{\circ}$  und  $170^{\circ}$  verliert das Salz dieses Wasser.

Das von seinem Wassergehalte befreite Salz wurde beim Ausschluß der Luft einer erhöhten Temperatur ausgesetzt. Es bräunte sich dabei, schmolz zusammen und verwandelte sich bei Glühhitze endlich in ein trocknes, schwärzliches Pulver. Es entband sich dabei Stickgas, Cyangas und viel Schwefelkohlenstoff. Aus dem Rückstande entwickelte Chlorwasserstoffsäure Schwefelwasserstoff, mit Hinterlassung eines schwarzen Pulvers, welches, im Platinlöffel erhitzt, verglimmte und vorzugsweise Kohle war.

Das wesentliche Product der Zersetzung war also Schwefelmangan.

#### Schwefelcyanzink.

Das Schwefelcyanzink mußte durch Sättigen der Schwefelcyanwasserstoffsäure mit frisch gefälltem kohlensaurem Zinkoxyd dargestellt werden, da die Säure, wohl wegen ihrer Verdünnung, sehr wenig auf das geglühte Zinkoxyd einwirkt.

Es ist in Wasser und Alkohol löslich, obgleich nicht so leicht, als die vorhergehenden Salze. Seine Auflösung efflorescirt gern.

1,2505 Grm., welche aus einer weingeistigen Auflösung krystallisiert waren, wurden nach dem Trocken zwischen Papier in Wasser gelöst und mit kohlensaurem Natron kochend gefällt. Nach dem Glühen wurden 0,555 Zinkoxyd erhalten = 0,4447 Zink. Danach wäre in 100 Theilen:

	Berechnet.
Zink	36,56
Schwefelcyan	64,49
	<hr/> 100,00.

Es wäre demnach ein wasserfreies Salz.

Als das Salz beim Ausschluß der Luft und gut getrocknet erhitzt wurde, so bräunte es sich, schmolz unter heftigem Aufbrausen zusammen, und hinterließ zuletzt einen schmutzig weissen und porösen Rückstand. Es sublimirte Schwefel und entwickelte sich Stickgas, Cyangas und Schwefelkohlenstoff.

Der Rückstand wurde von Chlorwasserstoffsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff nicht vollständig gelöst, es blieb ein gelbliches Pulver zurück. Auch Salpetersäure löste, unter Bildung von Schwefelsäure, den Rückstand nicht vollständig. Das gelbe Pulver verglomm beim Erhitzen im Platinlöffel. In einer Glasküvette beim Zutritt der Luft geglüht, sublimirte ein weißlicher Körper, der mit Kali übergossen, deutlich Ammoniak entwickelte. Im Rückstande war also, außer Schwefelzink, noch ein stickstoffhaltiger Körper, der vielleicht Mellon ist, dessen geringe Menge jedoch eine genaue Prüfung verhinderte.

#### Schwefelcyanzink-Ammoniak.

Schwefelcyanzink löst sich in flüssigem Ammoniak leicht auf. Verdampft man diese Auflösung, indem man von Zeit zu Zeit etwas Ammoniak hinzufügt, so schießen nach dem Erkalten glänzendweisse Krystalle von Schwefelcyanzink-Ammoniak an. Aus der Mutterlauge kann man durch erneuertes Abdampfen und Zusatz von Ammoniak eine neue Quantität derselben erhalten.

Die Krystalle erscheinen als rhombische Prismen von  $112^\circ 45'$ , welche öfters durch Abstumpfung der scharfen Seitenkanten sechsseitig werden. In der Endigung bemerkt man eine vierflächige Zuspitzung, einem Rhombenoctaëder angehörig, doch mit ungleicher Ausbildung des vorderen und hinteren Paars, was auf ein 2- und 4gliedriges System hindeutet. Die Flächen von jenem neigen sich unter  $156^\circ 10'$ .

Da Schwefelcyanzink-Ammoniak wird vom Wasser unter Abscheidung von Zinkoxyd zersetzt.

Es wurden 1,76 Grm. des Salzes mit Wasser übergossen, und mit einem Ueberschus von kaustischem Kali in einem Destillationsgefäß so lange gekocht, bis sämmtliches Ammoniak in die verdünnte Chlorwasserstoffsäure enthaltende Vorlage übergetrieben war.

Das in Kali ungelöst gebliebene Zinkoxyd wurde abfiltrirt, und aus der durchgegangenen Flüssigkeit mittelst Schwefelwasserstoff alles aufgelöste Zinkoxyd als Schwefelzink gefällt. Dieses sowohl, als das ungelöste Zinkoxyd auf dem Filtrum, wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst und mit kohlensaurem Natron gefällt.

Die erhaltenen Mengen von kohlensaurem Zinkoxyd gaben nach dem Glühen 0,664 Zinkoxyd = 0,552 Zink.

Die Flüssigkeit in der Vorlage, welche das Ammoniak enthielt, wurde in einer Platinschale bis zur Trockniß abgedampft, der Rückstand getrocknet und durch Verflüchtigen ein Gehalt an Chlorkalium bestimmt.

Es wurden 0,8625 Chlorwasserstoff-Ammoniak erhalten, welche 0,276 Ammoniak entsprechen. Danach wären in 100 Theilen:

	Berechnet.
Zink	30,22
Schwefelcyan	54,25
Ammoniak	15,68
	100,00

Dies entspräche der Formel  $Zn\text{Cy} + \text{NH}_3$ .

#### Schwefelcyankobalt.

Es wurde durch Sättigen von Schwefelcyanwasserstoffsäure mit kohlensaurem Kobaltoxydul in frisch gefalltem Zustande dargestellt. Dasselbe löste sich mit schöner rother Farbe in der Säure auf. Bei dem Abdampfen im Wasserbade wurde die Auflösung bei einer gewissen

Concentration blau. Es wollte indessen nicht gelingen, Krystalle zu erhalten. Ueber Schwefelsäure gestellt, trocknete die Auflösung zu einer gelblichbraunen krystallinischen Masse ein. Auch aus einer Auflösung in Alkohol wollte das Salz nicht besser krystallisiren.

Die krystallinische Masse ist in Wasser und Alkohol leicht löslich.

0,8807 Grm. gaben 0,4405 Grm. schwefelsaures Kobaltoxydul, in welchen 0,281 Kobalt enthalten sind. Danach in 100 Theilen:

	Berechnet.
Kobalt	31,90
Schwefelcyan	63,26
Wasser	4,87
	100,00.

Es wäre demnach nach der Formel  $2\text{Co}^{\text{II}}\text{y} + \text{H}_2\text{O}$  zusammengesetzt. Dieses Wasser verliert das Salz bei 150°.

Das Salz wurde nicht bei höherer Temperatur zerstetzt, da es wohl ganz analoge Zersetzungspredkte wie das Nickelsalz geben dürfte.

#### Schwefelcyankobalt-Ammoniak.

Das Schwefelcyankobalt wird beim gehörigen Zusatz von flüssigem Ammoniak zu einer rothbräunlichen Flüssigkeit aufgelöst. Nach dem Abdampfen, unter Zusatz von Ammoniak, erhält man eine rothbraune Auflösung von Schwefelcyankobalt-Ammoniak, die nicht krystallisiert. Sie trocknet zuletzt über Schwefelsäure zu einem rothbraunen Pulver ein, welches mit blau gefärbten Krystallen gemischt ist. Diese sind in Alkohol löslich, und können dadurch von dem unlöslichen Pulver getrennt werden.

Sie krystallisieren leicht über Schwefelsäure und zerfließen an der Luft. Das braune Pulver ist in Wasser mit schöner rother Farbe löslich.

Das braune Pulver sowohl, als die blauen Krystalle

sind Verbindungen des Schwefelcyankobalts mit Ammoniak, deren Zusammensetzung aber nicht weiter untersucht wurde.

### Schwefelcyannickel.

Das Schwefelcyannickel wurde durch Sättigen der Schwefelcyanwasserstoffsäure mit frisch gefälltem kohensaurem Nickeloxyd dargestellt. Die Auflösung geschah mit schön grüner Farbe.

Durch Abdampfen wollte es nicht gelingen gute Kristalle zu erhalten; der freiwilligen Verdunstung überlassen, nahm die Auflösung Syrupconsistenz an, ohne zu krystallisiren; über Schwefelsäure trocknete sie zu einem gelblichen krystallinischen Pulver ein. Auch bei Anwendung von Alkohol als Lösungsmittel wurde kein besseres Resultat erhalten.

1,172 Grm. davon wurden in Wasser gelöst und mit einem Ueberschus von kaustischem Kali erwärmt. Das Nickeloxyd war nach dem Glühen = 0,474, die 0,373 Nickel entsprechen. Danach in 100 Theilen:

	Berechnet.
Nickel	31,82
Schwefelcyan	63,22
Wasser	4,86
	100,00

Die Formel wäre also  $2\text{Ni}\text{Cy} + \text{H}_2$ .

Dieses Wasser verliert das Salz bei  $150^\circ$ .

Das Salz wurde von seinem Wassergehalte befreit und beim Ausschlüsse der Luft erhitzt. Es färbte sich bei der ersten Einwirkung der Hitze braun und zersetzte sich dann unter lebhafter Gasentwicklung. Es sublimirte dabei Schwefel, Schwefelkohlenstoff ging in die mit Wasser gefüllte Vorlage über, und es entwickelte sich Cyan-gas und Stickgas. Der Rückstand war ein braunes Pulver, welches Chlorwasserstoffsäure unter Entwicklung

von Schwefelwasserstoff nicht vollständig auflöste. Der ungelöste Rückstand sah schwarz aus, verglimnte, in einem Platinlöffel erhitzt, mit Zurücklassung von Nickeloxyd. Es wurde mithin bei der Zersetzung des Schwefelcyannickels Schwefel- und vielleicht Kohennickel gebildet.

#### Schwefelcyannickel-Ammoniak.

Das Schwefelcyannickel löst sich vollständig in Ammoniak mit blauer Farbe auf. Nach der Concentration im Wasserbade, unter Zusatz von Ammoniak, erhält man nach dem Erkalten glänzende blaue Krystalle der Ammoniakverbindung.

Die Mutterlauge giebt nach neuem Abdampfen, unter Zusatz von Ammoniak, noch mehr derselben.

Sie verwittern langsam an der Luft und werden von Wasser zersetzt, wobei Nickeloxyd sich abscheidet und Ammoniak frei wird.

1,407 Grm. wurden gepulvert und zwischen Löschpapier getrocknet, dann mit Aetzkali auf die beim Zinksalze angegebene Art zerlegt.

Das erhaltene Nickeloxyd war nach dem Glühen = 0,444 Grm., in denen 0,349 Nickel enthalten sind. An Chlorwasserstoff-Ammoniak wurden 1,1905 erhalten, welche 0,382 Ammoniak entsprechen. Danach in 100 Theilen:

Berechnet.

Nickel	24,80	24,15
--------	-------	-------

Schwefelcyan		47,83
--------------	--	-------

Ammoniak	27,15	28,02
----------	-------	-------

		100,00
--	--	--------

Entsprechend der Formel:  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cy} + 2\text{NH}_3$ .

Schwefelcyanisen.

a) Eisensulfocyanür.

Durch Wechselzersetzung von Schwefelcyanbaryum und schwefelsaurem Eisenoxydul erhält man eine farblose Flüssigkeit, welche sich beim Abdampfen schnell röthet und in Sulfocyanid übergeht.

b) Eisensulfocyanid.

Frisch gefälltes Eisenoxydhydrat löst sich in der Säure mit intensiv rother Farbe auf. Wenn man aus dieser Flüssigkeit durch Abdampfen im Wasserbade das Salz in fester Form darzustellen sucht, so erleidet es dabei eine partielle Zersetzung. Es ist nämlich nicht mehr vollständig in Wasser löslich; es bleibt ein brauner Rückstand, und die Flüssigkeit besitzt nicht mehr die frühere gesättigte Farbe. Durch mehrfach wiederholtes Abdampfen wird sie zuletzt fast ganz farblos.

Jener Rückstand, den man zunächst für ein basisches Salz halten sollte, scheint reines Eisenoxydhydrat zu seyn. Denn kocht man ihn mit Kali, neutralisiert die Flüssigkeit mit einer Säure und fügt dann ein Eisenoxydsalz hinzu, so entsteht keine Röthung.

Die fast entfärbte Flüssigkeit enthält eine nicht unbeträchtliche Quantität Eisen, merkwürdigerweise jedoch als Eisensulfocyanür; denn Ammoniak schlägt daraus grünes Eisenoxydulhydrat nieder, welches sich an der Luft oxydirt. Außerdem zeigt sie einen Gehalt an Schwefelsäure, der sich in der ursprünglichen Auflösung des Sulfocyanids nicht entdecken ließ.

Auch schon durch bloses Kochen einer verdünnten Auflösung von Sulfocyanid erfolgt diese Zersetzung, welche sich durch Verminderung der Farbe und Bildung von Schwefelsäure zu erkennen giebt. Alkalien fällen dann Eisenoxydoxydul mit fast schwarzer Farbe.

Vermischt man die Auflösung vom Sulfocyanid mit  
Al-

Alkohol und kocht, so bildet sich unter vollständiger Entfärbung ein brauner Niederschlag, während gleichzeitig der Geruch der Blausäure hervortritt. Beim Uebersättigen mit einer Säure bleibt Berlinerblau zurück.

Die Zersetzung des Sulfocyanids vom Eisen beim Erhitzen mit Wasser scheint ganz analog derjenigen zu seyn, welche das Sulfocyanid des Kupfers vom Wasser schon in der Kälte erfährt, und welche wir weiter unten ausführlicher beschreiben werden. Es bilden sich Sulfocyanür, Schwefelsäure und wahrscheinlich auch Cyanwasserstoffsäure, deren geringe Menge während des Abdampfens indessen nicht gut durch den Geruch wahrzunehmen ist.

Wird die abgedampfte Masse in einem Destillationsgefäß erhitzt, so entwickeln sich Cyan, Stickgas und Schwefelkohlenstoff, während ein schwarzes pulvriges, Kohlenstoff enthaltendes Schwefeleisen hinterbleibt.

#### Schwefelyankadmium.

Das Salz wurde durch Sättigen der Schwefelyanwasserstoffsäure mit kohlensaurem Kadmiunoxyd dargestellt.

Beim Abdampfen im Wasserbade fiel schon bei nicht sehr vorgeschrittener Concentration schwerlösliches Schwefelyankadmium krystallinisch nieder.

Die Krystalle waren farblos, glänzend, die Form bei ihrer Kleinheit nicht zu bestimmen.

1,081 Grm. des Salzes wurden längere Zeit über Schwefelsäure getrocknet, dann in Wasser aufgelöst und mit kohlensaurem Natron das Kadmiunoxyd unter Erwärmen gefällt. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällt Schwefelwasserstoffgas noch etwas Schwefelkadmium, welches in Chlorwasserstoffsäure gelöst und dann mit kohlensaurem Natron gefällt wurde. Beide Mengen von kohlensaurem Cadmiumoxyd gaben nach dem Glühen 0,602

**Grm. Kadmiumoxyd, in denen 0,526 Kadmium enthalten sind. Danach also in 100 Theilen:**

	Berechnet.
Kadmium	48,66
Schwefelcyan	51,25
	<hr/> 100,00.

**Es ist mithin, gleich der Zinkverbindung, ein wasserfreies Salz.**

#### **Schwefelcyankadmium-Ammoniak.**

Das Schwefelcyankadmium löst sich in Ammoniak vollständig auf. Die Auflösung lässt, ist sie concentrirt genug, glänzend weisse Krystalle von Schwefelcyankadmium-Ammoniak fallen. Aus der Mutterlauge kann man durch erneutes Abdampfen, unter Zusatz von Ammoniak, eine neue Menge dieser Verbindung erhalten. Sie wird, ganz wie die früheren Verbindungen dieser Art, von Wasser unter Abscheidung von Kadmiumoxyd zersetzt.

1,2335 Grm., welche über Schwefelsäure lange aufbewahrt worden, wurden mit Wasser übergossen, und sodann, wie früher, mit Kalilauge der Destillation unterworfen.

Das gefällte Kadmiumoxyd wurde in Chlorwasserstoffsaure gelöst, und mit Schwefelwasserstoffgas gefällt.

Das Schwefelkadmium wurde auf ein gewogenes Filternun gebracht, und so lange getrocknet, bis es nichts mehr am Gewicht verlor. Es war = 0,675 Grm., in denen 0,523 Kadmium enthalten sind.

Ausserdem wurden 0,490 Grm. Chlorwasserstoff-Ammoniak erhalten, die = 0,154 Ammoniak sind.

**In 100 Theilen also :**

	Berechnet.
Kadmium	42,39
Schwefelcyan	44,55
Ammoniak	12,48
	13,05
	100,00.

Der Formel  $Cd\text{Cy} + \text{NH}_3$  entsprechend.

#### Schwefelcyanwismuth.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde ein kohlensaurer Wismuthoxyd dargestellt, welches in frisch gefülltem Zustande mit der Säure zusammengebracht wurde.

Es fiel ein gelbes Pulver nieder, während sich die Flüssigkeit dabei dunkler gelb färbte. Jenes zersetzte sich beim Auswaschen mit Wasser, und es blieb ein weißes kohlensäurehaltiges Wismuthoxyd zurück, während das Waschwasser Schwefelcyanwasserstoffssäure enthielt. Das gelbe Pulver brauste mit Säure stark auf, ein Beweis, dass es noch kohlensaures Wismuthoxyd enthielt.

Deshwegen wurde das Schwefelcyanwismuth aus einem Wismuthoxydhydrat, welches durch Ammoniak aus einer salpetersauren Auflösung gefällt war, und Schwefelcyanwasserstoffssäure dargestellt.

Es zeigten sich hierbei ganz ähnliche Erscheinungen. Es fiel sogleich ein gelbes Pulver, welches ein basisches Salz ist, und die orangerote Auflösung enthielt das neutrale Salz.

Wird diese Auflösung im Wasserbade concentrirt, so fällt das Schwefelcyanwismuth als ein dunkel orangerothes Pulver nieder.

0,540 Grm. dieses letzteren wurden im Wasserbade getrocknet und mit Salpetersäure übergossen, worin sie sich beim Erwärmen vollständig auflösten.

Die Auflösung war klar und farblos, ein kleiner Theil von Schwefel, der sich ausgeschieden hatte und

von rein gelber Farbe war, wurde auf ein gewogenes Filtrum gebracht. Er war nach dem Trocknen 0,002 Grm.

Aus der Auflösung in Salpetersäure wurde durch kohlensaures Ammoniak das Wismuthoxyd gefällt. Es gab beim Glühen 0,332 Wismuthoxyd, in welchen 0,298 Wismuth enthalten sind.

Die vom kohlensauren Wismuthoxyd abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt und mit Chlorbaryum gefällt. Es wurden 0,961 schwefelsaure Baryterde erhalten = 0,132 Schwefel, welche, nebst dem früher erhaltenen, 0,244 Schwefelcyan entsprechen. Danach sind in 100 Theilen:

	Berechnet.
<b>Wismuth</b>	<b>55,18</b>
<b>Schwefelcyan</b>	<b>45,18</b>
	<hr/>
<b>100,36</b>	<b>100,00.</b>

Es ist mithin das neutrale wasserfreie Salz.

Auch das gelbe Pulver, welches sogleich beim Zusammenbringen von Wismuthoxyd und Schwefelcyanwasserstoffsäure niederfällt, wurde einer Untersuchung unterworfen.

Es wurde über Schwefelsäure und im Wasserbade getrocknet.

1,130 Grm., eben so behandelt wie vorher, gaben:

0,517 schwefelsaure Baryterde = 0,0713 Schwefel  
und 

---

0,0075

zusammen 0,0788 Schwefel,

welche 0,143 Schwefelcyan entsprechen.

Das Wismuthoxyd betrug 0,968.

Jene 0,143 Schwefelcyan erfordern zur Bildung des neutralen Salzes 0,173 Wismuth, und es bleiben mithin 0,774 Wismuthoxyd übrig.

Der Verlust ist als Wasser berechnet.

In 100 Theilen sind also enthalten:

	Berechnet.
Schwefelcyanwismuth	27,96
Wismuthoxyd	68,49
Wasser	3,55
	100,00.
	100,00.

Es wäre also nach der Formel  $\text{Bi} \cdot \text{Cy} + 4 \cdot \text{Bi} + 2 \cdot \text{H}$  zusammengesetzt.

Beide Salze, das neutrale und das basische, werden im frisch gefällten Zustande durch Wasser so zersetzt, dass reines Wismuthoxyd nach anhaltendem Kochen unter Erneuerung des Wassers zurückbleibt. Einmal getrocknet geht diese Zersetzung nur schwierig von Statten, und es gelingt nicht, die Verbindung von aller Schwefelcyanwasserstoffssäure zu befreien.

In einer unten verschlossenen Glasröhre erhitzt, zerstellt sich das neutrale Salz und es bleibt Schwefelwismuth zurück, das basische reducirt sich dabei theilweise zu metallischem Wismuth.

In einer offnen Glasröhre erhitzt, hinterlassen beide Salze einen Rückstand von Wismuthoxyd.

#### Schwefelcyan kupfer.

##### a) Kupfersulfocyanür.

Man kann das Kupfersulfocyanür entweder durch Reduciren einer Kupfervitriolauflösung mittelst Eisenvitriol und einer Auflösung von Schwefelcyanalkali um darstellen, oder auch durch bloßes Zusammenbringen von einer verdünnten Kupferoxydauflösung mit einer ebenfalls verdünnten Auflösung von Schwefelcyanalkali um. Eben-sowohl kann man es aus kohlensaurem Kupferoxyd oder Kupferoxydhydrat und Schwefelcyanwasserstoffssäure darstellen, wenn nur Wasser genug vorhanden ist, worüber beim Kupfersulfocyanid mehr gesagt werden soll.

Das Kupfersulfocyanür fällt bei allen diesen Dar-

stellungsarten als ein weisses körniges Pulver, welches unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren ist, nieder.

Nach der erst erwähnten Darstellungsweise erhält man es am farblosesten, die andern geben ein mehr oder weniger gelblich gefärbtes Präparat.

I. 1,236 Grm., welche bei 115° getrocknet waren, wurden mit rauchender Salpetersäure zersetzt, und durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure vollständig aufgelöst. Es wurde nach dem Verdünnen mit Wasser die gebildete Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt, und 2,326 schwefelsaure Baryterde = 0,321 Schwefel erhalten, die 0,584 Schwefelcyan entsprechen.

Die von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirte Flüssigkeit, wurde nach Entfernung des überschüssig zugesetzten Barytsalzes mit kaustischem Kali in der Hitze gefällt. Sie gab 0,793 Kupferoxyd, in welchen 0,633 Kupfer enthalten sind.

II. 0,7217 Grm., die über Schwefelsäure und im Wasserbade getrocknet waren, gaben, eben so behandelt, 0,450 Kupferoxyd = 0,359 Kupfer und 1,363 schwefelsaure Baryterde, die 0,188 Schwefel enthalten, welche 0,342 Schwefelcyan entsprechen.

	I.	II.	Berechnet.
Kupfer	51,21	49,78	51,94
Schwefelcyan	47,25	47,40	48,06
	98,46	97,18	100,00.

Es ist das Kupfersulfocyanür wohl als ein wasserfreies Salz zu betrachten, was aber mit großer Hartnäigkeit Feuchtigkeit zurückhält<sup>1</sup>).

Von Salpetersäure wird es mit Heftigkeit, unter Bildung von Schwefelsäure zersetzt. Ist die Säure sehr concentrirt, wird sie z. B. rauchend angewandt, so färbt

1) Bemerkenswerth ist es, daß Porret über 6 Proc., v. Grotthus über 12 Proc. Wasser in dem Salze gefunden haben wollen.

sich das Salz erst vorübergehend schwarz, ehe es sich vollständig zersetzt.

Chlorwasserstoffsäure wirkt in der Kälte sehr wenig darauf ein; erwärmt löst es sich auf, und wenn die Säure nicht im Ueberschus vorhanden ist, so scheidet sich Kupferchlorür aus.

Schwefelsäure zersetzt das Salz beim Erwärmen, es bildet sich schwefelsaures Kupferoxyd, unter Entwicklung von schwefliger Säure. Bei Anwendung von sehr wenig und concentrirter Säure scheidet sich ein schwarzer Körper aus, der mit Chlorwasserstoffsäure etwas Schwefelwasserstoff entwickelt, und, zum Theil wenigstens, Schwefelkupfer ist.

Es ist in Ammoniak löslich. Wird die farblose Auflösung mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt, so fällt das Salz wiederum nieder.

Kali fällt aus dem Salze gelbes Kupferoxydulhydrat.

Das Kupfersulfocyanür wurde in einem kleinen Destillationsapparate einer erhöhten Temperatur ausgesetzt, nachdem es zuvor bei  $130^{\circ}$  getrocknet war.

Es bräunte sich bei der ersten Einwirkung der Wärme, es sublimirte etwas Schwefel unter geringer Gasentwicklung, und bedeutende Mengen von Schwefelkohlenstoff gingen in die mit Wasser gefüllte Vorlage über, wobei die Gasentwicklung lebhafter wurde. Außerdem entwickelte sich Cyangas und Stickgas. Der Rückstand, der schwarz und pulverig war, enthielt nicht unbedeutend kleine glänzende Krystallflittern, deren Form aber selbst unter der Lupe nicht erkannt werden konnte. Chlorwasserstoffsäure löste ihn unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff nicht bedeutend auf, Salpetersäure löste ihn vollständiger auf unter Bildung von Schwefelsäure. Bei der Behandlung mit beiden Säuren blieb ein gelber stickstoff- und kohlenstoffhaltiger Körper zurück, der im Platinlöffel erhitzt nur schwer verglimmte, mit Zurücklassung von Kupferoxyd. Der Rückstand be-

stand also \*im Wesentlichen aus Schwefelkupfer, wahrscheinlich gemengt mit Mellon.

#### Kupfersulfocyanür-Ammoniak.

Wird das weisse Kupfersalz mit Ammoniak übergossen und damit digerirt, so erhält man beim Erkalten der Auflösung dünne Krystallblättchen, die in der darüber stehenden Flüssigkeit stahlblau aussehen, herausgenommen aber grau sind.

Wird das Gefäß während des Digerirens verschlossen, so färbt sich die Flüssigkeit weniger blau, und man erhält mehr von den grauen Krystallen.

Sie sind wahrscheinlich eine Verbindung von Kupfersulfocyanür mit Ammoniak.

#### b) Kupfersulfocyanid.

Man erhält es entweder durch Fällung von sehr concentrirten Auflösungen von Kupferoxydsalzen mit Schwefelcyanalkali, oder, wenn man Schwefelcyanwasserstoffsäure mit kohlensaurem Kupferoxyd sättigt.

Das Kupfersulfocyanid erscheint dann als ein sammet-schwarzes Pulver, doch müssen alle Auflösungen, aus welchen man es darstellen will, sehr concentrirt seyn, sonst erhält man es mehr oder weniger grau, von eingemengtem Kupfersulfocyanür gefärbt, in welches das Sulfocyanid bei Gegenwart von Wasser sehr gern übergeht.

Die Flüssigkeit über dem gefällten Sulfocyanid ist bräunlich gefärbt, von etwas aufgelöstem Salze.

Es wurde bei der Darstellung des Sulfocyanids aus Kupferoxyd und Schwefelcyanwasserstoffssäure immer ein kleiner Ueberschufs an Säure gelassen, um eine Beimengung von Kupferoxyd zu vermeiden.

0,838 Grm. des Kupfersulfocyanids, die über Schwefelsäure und im Wasserbade getrocknet waren, wurden mit rauchender Salpetersäure zersetzt und durch Hinzufügung von Chlorwasserstoffsäure in eine klare grüne

Auflösung verwandelt. Die entstandene Schwefelsäure wurde durch Chlorbaryum gefällt; die erhaltene schwefelsaure Baryterde wog 2,150 Grm., in welchen 0,296 Schwefel enthalten sind, die 0,538 Schwefelcyan entsprechen.

Nachdem die überschüssig zugesetzte Baryterde entfernt war, wurde das Kupferoxyd mit kaustischem Kali im Kochen gefällt. Es war = 0,374 Grm., in denen 0,298 Kupfer enthalten sind. In 100 Theilen also;

	Berechnet.
Kupfer	35,56
Schwefelcyan	64,93
	100,00
99,77	

Es ist mithin ein wasserfreies Salz.

Das Kupfersulfocyanid löst sich unter Bildung von Schwefelsäure in Salpetersäure auf, wobei es im Anfange, durch den Wassergehalt der Säure, sich weiß färbt und in das Kupfersulfocyanür übergeht.

Chlorwasserstoffsäure wirkt in der Kälte sehr wenig darauf ein, damit erwärmt löst es sich auf, indem es vorher auch erst weiß wird.

Schwefelsäure löst es beim Erwärmen ebenfalls auf, auch hier wird es erst weiß, und ist nur wenig concentrirte Säure angewendet, so scheidet sich, wie beim Kupfersulfocyanür, ein schwarzer Körper ab, der Schweißkupfer enthält.

Sehr merkwürdig ist die Zersetzung des Kupfersulfocyanids durch Wasser, welche Thatsache neuerlich bereits von Claus untersucht worden ist.

Bringt man nämlich das feuchte oder das getrocknete Kupfersulfocyanid mit einer gehörigen Menge Wassers in Berührung, so verwandelt sich nach und nach die schwarze Farbe des Sulfocyanids in eine weiße, und dann ist das Sulfocyanid in das Sulfocyanür übergegangen.

Aus diesem Verhalten erklärt sich nun auch zugleich,

dafs man das Sulfocyanür aus einer Auflösung von Kupferoxydsalzen erhalten kann, ohne dafs die Gegenwart eines reducirenden Mittels nöthig ist. Schon die Gegenwart von Wasser bewirkt die Umwandlung in das Sulfocyanür, die je nach der Menge des vorhandenen Wassers mehr oder weniger vollständig und schnell vor sich geht. Sind die Auflösungen schon etwas concentrirter, so bildet sich zuerst das Sulfocyanid, welches aber allmälig durch alle Farbennüancen von Schwarz und Weiß hindurchgeht, bis endlich das reine Sulfocyanür zurückbleibt. Diese Umwandlung ist mitunter momentan und geschieht dann mit einiger Heftigkeit.

Will man daher ein reines Sulfocyanid haben, so muß man trocknes oder frisch gefäßtes Kupferoxydhydrat mit einer concentrirten Schwefelcyanwasserstoffssäure zusammenbringen. Es fällt dann sammetschwarz und frei von Sulfocyanür.

Man kann das schwarze Pulver, wegen seines leichten Ueberganges in das Sulfocyanür durch Wasser, nicht auswaschen, sondern man kann es nur zwischen Löschpapier auspressen und dann über Schwefelsäure trocknen.

Auch das getrocknete Kupfersulfocyanid geht beim Uebergießen mit Wasser nach und nach in das Sulfocyanür über, obgleich nicht so rasch, als im feuchten Zustande. Eine Erwärmung beschleunigt diesen Uebergang. Zuerst wird die Oberfläche des Pulvers bei der Berührung mit Wasser grau, dann immer weißer, bis endlich die ganze Masse in Kupfersulfocyanür übergegangen ist. Die Flüssigkeit färbt sich dabei grünlich und reagirt sauér.

Es ist nun hier die Frage, was bei dieser merkwürdigen Verwandlung vorgegangen ist?

Claus nimmt an (in seinen Beiträgen zur näheren Kenntniß der Schwefelcyanmetalle, Journ. f. pr. Chem. XV. S. 403.), dafs hier durch das Wasser eine Zersetzung statt gefunden hat, ähnlich den Zersetzung der Chlo-

ride des Wismuths und Antimons, aber mit dem Unterschiede, dass der Sauerstoff des zersetzen Wassers sich nicht auf einen Theil des Metalles werfe, und so die Entstehung eines basischen Salzes bedinge, sondern dass der Sauerstoff entweder frei werde, oder mit dem Wasser sich zum Wasserstoffsperoxyde vereinige.

Diese Erklärung scheint nicht genügend zu seyn, da weder das Freiwerden von Sauerstoff nachzuweisen, noch eine Erzeugung von Wasserstoffsperoxyd wahrscheinlich ist, welches außerdem, seiner leichten Zersetbarkeit zu Folge, gleich wieder in die Bestandtheile zerfallen würde, aus welchen man es sich zusammengesetzt denken kann.

Es ist richtig, dass sich bei dieser merkwürdigen Zersetzung freie Schwefelcyanwasserstoffsäure bildet, aber es bildet sich daneben auch freie Cyanwasserstoffsäure, die schon durch ihren Geruch wahrgenommen werden kann. Würde sich nur Schwefelcyanwasserstoffsäure gebildet haben, so wäre die Zersetzung ganz analog der, welche das Kupfercyanid durch Wasser erleidet, indem es unter Freiwerden von Cyanwasserstoffsäure zuletzt in Kupfercyanür übergeht<sup>1)</sup>.

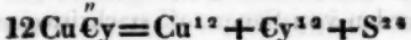
Bei der Zersetzung des Kupfersulfocyanids hingegen ist der elektronegative Bestandtheil theilweise weiter zerfallen, indem sich neben der Schwefelcyanwasserstoffsäure auch Cyanwasserstoffsäure gebildet hat, außerdem aber zeigen Barytsalze noch die Gegenwart von Schwefelsäure an. Die Bildung beider Körper ist den früheren Untersuchern entgangen. Es ist mithin das Kupfersulfocyanid bei seiner Zersetzung durch Wasser in Kupfersulfocyanür, in Schwefelcyanwasserstoffsäure, Cyanwasserstoffsäure und Schwefelsäure zerfallen.

Die Untersuchungen, die zur Ermittlung der quantitativen Verhältnisse dieser Zersetzung angestellt wurden,

1) Vgl. Rammelsberg in diesen Ann. Bd. XLII. S. 121.

gaben zwar kein ganz genaues Resultat, doch waren sie hinreichend um eine theoretische Berechnung darauf zu gründen.

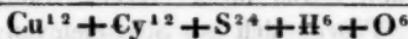
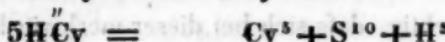
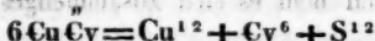
12 At. Kupfersulfocyanid bilden nämlich mit 6 At. Wasser 6 At. Kupfersulfocyanür, 5 At. Schwefelcyanwasserstoffsäure, 1 At. Cyanwasserstoffsäure und 2 At. Schwefelsäure, wie folgendes Schema zeigt:



und:



zerfallen in:



Das zur Untersuchung angewendete Kupfersulfocyanid war aus einem Kupferoxyhydrat und einer Schwefelcyanwasserstoffsäure dargestellt, welche keine nachweisbare Spur von Schwefelsäure enthielten.

Das getrocknete Kupfersulfocyanid, einer erhöhten Temperatur beim Ausschluß der Luft ausgesetzt, zersetzt sich leicht. Es sublimirt Schwefel unter lebhafter Entwicklung von Stickgas und Erzeugung von Schwefelkohlenstoff. Das Wasser in der Vorlage roch in den Versuchen nach Cyan.

Der Rückstand, der hauptsächlich aus einem schwarzbraunen Pulver bestand, welches mit krystallinischen Flittern gemengt war, bestand aus Schwefelkupfer und einem stickstoff- und kohlenstoffhaltigem Körper.

#### Kupfersulfocyanid-Ammoniak.

Man erhält dasselbe, wenn man das Kupfersulfocyanid in Ammoniak auflöst, oder wenn man das Sulfocya-

nur beim Zutritt der Luft mit Ammoniak digerirt. Man setzt während des Abdampfens von Zeit zu Zeit etwas Ammoniak hinzu, so dass die Flüssigkeit immer ammoniakalisch bleibt.

Durch Zusatz von absolutem Alkohol scheiden sich kleine blaue nadelförmige Krystalle aus. Ebenso und noch besser erhält man dieselben, wenn man die concentrirte Lösung über Schwefelsäure verdunsten lässt.

1,96 Grm. derselben wurden mit Kalilauge auf die früher angegebene Art der Destillation unterworfen. Der erhaltene Salmiak wog  $0,98 = 0,313$  Ammoniak, das Kupferoxyd  $= 0,75 = 0,598$  Kupfer. In 100 Theilen also:

	Berechnet.
Kupfer	30,54
Schwefelcyan	54,54
Ammoniak	16,01
	<hr/>
	100,00

Dieß würde der Formel  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cy} + \text{NH}_3$  entsprechen.

In wenig Wasser löst sich die Verbindung mit blauer Farbe auf; durch einen grösseren Zusatz trübt sie sich, und beim Erhitzen schlägt sich viel eines grünflockigen Körpers nieder, während Ammoniak frei wird, und das Filtrat nur eine geringe Menge Kupfer enthält. Jener Niederschlag ist ein basisches Salz, denn er wird durch Kochen nicht geschwärzt, wie reines Kupferoxyd, und giebt nach dem Auswaschen, in Chlorwasserstoffsaure aufgelöst, mit Eisensalzen die Reaktion der Schwefelcyanmetalle.

Wird das Kupfersulfocyanid-Ammoniak beim Ausschluss der Luft einer erhöhten Temperatur ausgesetzt, so zersetzt es sich sehr leicht, wie man dieß schon aus seiner Zusammensetzung vermuthen kann.

Eine sehr mässige Wärme war hinreichend um das Salz zu schmelzen, was unter starkem Aufblähen und lebhafter Gasentwicklung geschah.

Es sublimirte Schwefelcyanammonium, welches sich krystallinisch an die kalten Wände der Vorlage absetzte. Dann folgte Schwefel, Schwefelkohlenstoff und Stickgas. Das Wasser der Vorlage enthielt außer Cyangas noch Schwefelwasserstoff und Ammoniak.

Im Rückstande war Schwefelkupfer und derselbe stickstoff- und kohlenstoffhaltige Körper, dessen schon bei der Zersetzung des Schwefelcyankupfers erwähnt wurde.

#### Nachschrift.

Nach Liebig geben alle Sulfocyanüre der schweren Metalle bei der trocknen Destillation ein Gemenge von Schwefelmetall und Mellon (Geigers Pharmacie, Bd. I. S. 646, wo in Folge eines Druckfehlers Melam steht). Die im Vorstehenden beschriebenen Versuche schienen auch in der That diese Angabe zu bestätigen, nur war die Quantität der Substanz immer viel zu gering, um die Gegenwart des Mellons mit Sicherheit zu erkennen. Ich versuchte deshalb eine grössere Menge von Schwefelcyanblei zur Zersetzung anzuwenden.

11,53 Grm. dieses Salzes, welches durch Fällung concentrirter Auflösungen von Schwefelcyankalium und essigsaurem Bleioxyd bereitet war, hinterliessen beim Erhitzen in einer Retorte, wobei sehr bald Schwärzung und Gasentwicklung, so wie reichliche Bildung von Schwefelkohlenstoff eintrat,  $10,162 = 88,13$  p.C. eines schwarzen Rückstandes. Diese Quantität beweist schon, dass er nicht allein Schwefelblei seyn konnte, weil 100 Schwefelcyanblei = 73,79 Schwefelblei sind. Durch eine besondere Analyse dieses Rückstandes fand sich die Menge des Schwefels und Bleis in dem richtigen Verhältnisse, allein die fehlenden 14 p.C. waren jedenfalls nicht reines Mellon, sondern ein Gemenge desselben mit Kohle. Schmilzt man den Destillationsrückstand mit Kalihydrat, so erhält

man eine reichliche Ammoniakentwicklung, wie dies vom Mellon bekannt ist.

Rammelsberg.

## VI. Ueber die in Wasser schwerlöslichen und unauflöslichen Modificationen des schwefelsauren Kali-Chromoxyd; von C. Hertwig.

Setzt man zu einer bis zur Syrupsdicke eingedampften Auflösung der grünen Modification des schwefelsauren Kali-Chromoxyd concentrirte Schwefelsäure, und erwärmt sie hierauf im Sandbade so lange, als Wasser verdampft, so steigt allmählig die Temperatur. Bei ungefähr 200° C. entwickeln sich Schwefelsäuredämpfe, und der grösste Theil des dunkelgrünen schwefelsauren Kali-Chromoxyd verwandelt sich in eine, weder in Wasser, noch in Schwefelsäure, Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure auflösliche Verbindung, welche getrocknet als ein hellgrünes Pulver erscheint. Sie ist das wasserfreie Doppelsalz.

Nachdem ich dieselbe von der Schwefelsäure und dem unverändert gebliebenen Theil des Doppelsalzes durch Auswaschen mit Wasser befreit hatte, kochte ich sie eine halbe Stunde lang mit Wasser, ohne daß sich etwas aufgelöst hatte. Das Doppelsalz, in dieser unlöslichen Modification, kann also nicht wieder in die auflösliche zurückgeführt werden. Durch Ammoniak wird sie nicht zersetzt. Durch eine Kaliauflösung wird die Zersetzung vollständig bewirkt, wenn man diese Modifikation längere Zeit damit kocht. Dabei scheidet sich ein dunkelgrünes Chromoxyd aus, welches sich in Säure schwer auflöst; erst nach langem Kochen mit Chlorwasserstoffsäure verbindet es sich mit dieser.

1,17 Gr. des bei 100° C. getrockneten grünen Pul-

vers zerlegte ich auf die eben angegebene Weise, und bestimmte darin den Gehalt an Schwefelsäure und Chromoxyd, den Kaligehalt aus dem Gewichtsverlust. Die prozentische Zusammensetzung war:

	Gefunden.	Berechnet.
Schwefelsäure	55,816	55,714
Chromoxyd	27,325	27,892
Kali	16,859	16,394
	100	100

Sie entspricht der chemischen Formel für den wasserfreien Chromalaun.

Dieses Doppelsalz wird schon bei einer Temperatur zersetzt, welche noch nicht die Rothglühhitze erreichte. Ich erhielt 0,688 Gr. (bei 100° C. getrocknet) im Platiniegel über einer gewöhnlichen Spirituslampe, so dass der Boden des Tiegels ungefähr 1 Zoll von der Spitze der Weingeistflamme entfernt war. Es ging Schwefelsäure weg, und der Gewichtsverlust betrug 0,04 Gr. oder 0,58 p.C., so dass hiernach 5 Atome des Doppelsalzes 2 Äquivalente Schwefelsäure verloren haben. Bei sehr starker Rothglühhitze wird die mit dem Chromoxyd verbundene Schwefelsäure vollständig ausgetrieben und das schwefelsaure Kali kann nun mit Wasser ausgezogen werden.

Aus den Eigenschaften des eben beschriebenen unlöslichen schwefelsauren Kali-Chromoxyd geht hervor, dass beim Uebergang der dunkelgrünen Modifikation in diese das Chromoxyd seine chemische Constitution geändert hat, dieses eine von den beiden andern verschiedene isomerische Modification ist. Es existirt demnach das Doppelsalz in drei isomerischen Modificationen.

Betrachtet man den chemischen Proces, in welchem die Uebergänge dieser isomerischen Modificationen statt finden, in seiner Totalität, so wie er sich im Doppel-salze darstellt, wenn man die Chromalaun-Kristalle mit Was-

Wasser und Schwefelsäure überschüttet und die Erwärmung im Sandbade so lange fortsetzt, bis der Uebergang der dunkelgrünen Modification in die unlösliche eingetreten ist; so sind darin drei verschiedene Perioden zu unterscheiden. In die erste fällt die Auflösung der violetten Modification, und die weitere Einwirkung der Schwefelsäure und des Wassers auf dieselbe. Mit dem Uebergang derselben in die dunkelgrüne ist die zweite Periode bezeichnet; und da mit der veränderten chemischen Constitution des Doppelsalzes auch die Wechselwirkung zwischen dieser und den beiden andern Substanzen sich ändern muss, so folgt daraus, dass der in dieser Periode vor sich gehende Proces einen andern Charakter als der in der ersten hat. In der dritten Periode fällt der Uebergang der dunkelgrünen Modification in die unlösliche; in ihr tritt das Doppelsalz aus der Wechselwirkung zum Wasser und zur Schwefelsäure heraus.

Von dem, unter der Einwirkung von Schwefelsäure enthaltenen unlöslichen schwefelsauren Kali-Chromoxyd, sind noch zwei andere Modificationen, eine schwerlösliche und eine unlösliche, zu unterscheiden, welche man erhält, wenn man die Chromalaun-Krystalle einer erhöhten Temperatur aussetzt.

Erstere, die schwerlösliche, bildet sich, wenn man den Chromalaun im Platintiegel bei  $200^{\circ}$  C. erhitzt, so lange als noch ein Gewichtsverlust stattfindet. Dabei geht der grösste Theil des Krystallwassers fort, und man erhält das Doppelsalz noch mit einem Anteil Wasser verbunden in porösem Zustande, von dunkelgrüner Farbe.

Bei vier Versuchen war der procentische Gewichtsverlust der Krystalle an Wasser: 39,786; 39,564; 39,411; 39,325. Demnach sind mit 1 Aequiv. des schwefelsauren Kali-Chromoxyd 2 Aquiv. Wasser verbunden.

Der berechnete Gewichtsverlust ist 39,292, und also der Wassergehalt der Verbindung 5,884 p.C.

In diesem Zustande ist das Doppelsalz in Wasser, so wie in Chlorwasserstoffssäure und Schwefelsäure, bei der gewöhnlichen Temperatur unlöslich. Ich ließ es im gepulverten Zustande mehrere Tage mit Wasser in Beührung, ohne daß sich etwas aufgelöst hatte. Bei noch längeren Stehen würde es jedoch wahrscheinlich in die auflösliche Modification übergehen. Kocht man es mit Wasser, so löst es sich im Anfange nicht auf; bei fortgesetztem Kochen tritt aber der Uebergang in die auflösliche Modification ein, und schreitet dann langsam vorwärts. Durch Zusatz von Chlorwasserstoffssäure wird dieselbe beschleunigt. Bei meinen Versuchen fing die Auflösung erst an, nachdem das Wasser schon 10 bis 15 Minuten lang gekocht hatte. Durch Kochen mit Ammoniakflüssigkeit wird die Verbindung zersetzt, und es scheidet sich ein dunkelgrünes, in kochender Chlorwasserstoffssäure auflösliches Chromoxyd aus.

Erhitzt man diese Modification des Doppelsalzes bei einer Temperatur zwischen  $300^{\circ}$  und  $400^{\circ}$  C., so erhält man die andere in Wasser unlösliche. Die dunkelgrüne Farbe geht dabei in eine hellgrüne über, das Wasser wird vollständig ausgetrieben, und das Doppelsalz bleibt im wasserfreien Zustande zurück.

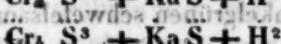
Dieses wasserfreie schwefelsaure Kali-Chromoxyd unterscheidet sich von dem durch Behandlung mit Schwefelsäure erhaltenen, hinsichtlich seines Verhaltens zum Wasser, mit welchem gekocht es zersetzt wird. Das schwefelsaure Chromoxyd desselben ist zwar weder in Wasser noch in Säuren auflöslich, ebenso auch das Doppelsalz in kaltem Wasser unlöslich; aber bei längeren Kochen löst sich das schwefelsaure Kali im Wasser auf, und das schwefelsaure Chromoxyd bleibt als ein unlösliches grünes Pulver zurück.

Ich ließ das obengenannte wasserfreie Doppelsalz, im pulverisierten Zustand, mit Wasser überschüttet zwei Tage lang stehen, und es hatte keine Zersetzung oder



Auflösung stattgefunden; Chlorbaryum gab im Filtrat keinen Niederschlag. Hierauf kochte ich es mit Wasser und nun gab Chlorbaryum in der abfiltrirten farblosen Flüssigkeit einen bedeutenden Niederschlag, Ammoniak keinen.

Nach der von Berzelius eingeführten Nomenclatur kann man das Chromoxyd im violetten Doppelsalze mit  $\text{Cr}_2$ , das im dunkelgrünen mit  $\text{Cr}_3$  und das im hellgrünen unauflöslichen mit  $\text{Cr}_5$  bezeichnen. Drückt man ferner den Unterschied hinsichtlich der Verwandtschaft der Salze zu einander im unlöslichen Doppelsalze noch dadurch aus, dass man die chemische Formel für dasjenige, in welchem die Salze innig verbunden sind, in Eine Klammer einschließt, hingegen in der Formel für das andere das Symbol jedes einzelnen Salzes einklammert; so können die beim schwefelsauren Kali-Chromoxyd vorkommenden isomeren Modificationen durch folgende Ausdrücke symbolisch dargestellt werden:



Die dunkelgrüne auflösliche Modification des schwefelsauren Kali-Chromoxyd kann, wie Schrötter dargestan hat, unter dem Einfluß des Wassers, nach langerer Zeit wieder in die violette übergehen; sie kann ferner unter dem Einfluß der Schwefelsäure und der Wärme in die andere unauflösliche übergeführt werden. Durch sie stehen also die beiden anderen Modificationen, welche nicht unmittelbar in einander übergehen können, im innigen Zusammenhange; in der Weise, dass sich in ihr die Eigenschaften der beiden anderen durchdringen, sich in Gleichgewicht setzen, und beide so in ihrer Vereini-

gung die dunkelgrüne Modification eben als eine selbstständige darstellen.

Aus der inneren Beschaffenheit der dunkelgrünen Modification folgt aber weiter, dass, je nachdem in ihr, unter dem Einfluss einwirkender Agentien die Natur des violetten, oder unlöslichen Doppelsalzes vorherrschend wird, sich innerhalb ihres Bestehens Veränderungen zeigen, sie selbst wieder modifizirt auftritt. Daher die verschiedenen Farbennüancen derselben beim Uebergang in die violette Modification; daher die schwerlösliche Modification beim Uebergang in die unauflösliche.

Aus den hier erörterten Verhältnissen folgt, dass die isomerischen Modificationen überhaupt, auch in Betreff ihrer Beständigkeit in Betracht zu ziehen sind. Man kann sie daher eintheilen in beständige, d. i. solche, die unter dem Einfluss stark wirkender Agentien ihre chemische Constitution beibehalten; und in unbeständige, d. i. solche, welche unter solchem Einfluss ihre chemische Constitution ändern. Zu letzteren gehören die Veränderungen des dunkelgrünen schwefelsauren Kali-Chromoxyd; und ebenso auch die Metamorphosen der schwefelsauren Kali-Thonerde beim Erwärmem des gewöhnlichen Alauns, welche durch die verschiedenen, mit dem Doppelsalze verbundenen Wassermengen bezeichnet sind.

**VII. Ueber das Beryllium und dessen Verbindungen; von v. Awderejew aus Kalharinenburg, Hauptmann im Russischen Berg- und Ingenieur-Corps.**

Da die Mineralien in denen die Beryllerde einen wesentlichen Bestandtheil ausmacht, nur in geringer Menge in der Natur vorkommen, so haben sie, so wie überhaupt die Verbindungen der Beryllerde, die Aufmerksamkeit der Chemiker nur wenig auf sich gezogen. Die ersten ausführlichen Untersuchungen über die Beryllerde verdanken wir, vor beinahe dreissig Jahren, Berzelius, welcher, wie er selbst sagt, nicht allein keine hinreichende Menge Beryllerde für seine Versuche gehabt hat, sondern sogar nicht im Stande gewesen ist, misslungene Versuche zu wiederholen<sup>1)</sup>. Längere Zeit nachher hat Wöhler die Darstellung des metallischen Berylliums gezeigt, und sein Verhalten zu den wichtigsten Körpern studirt<sup>2)</sup>). Die in der letzten Zeit von Ch. G. Gmelin und vom Grafen von Schaffgotsch angestellten Versuche<sup>3)</sup>, und die Gegenwart der Beryllerde in einigen Mineralien, deren Zusammensetzung durch dieselbe eine unwahrscheinliche chemische Formel erhält, waren der Beweggrund zu diesen Untersuchungen, und da diese zu unerwarteten Resultaten geführt haben, so sehe ich mich veranlaßt sie mitzutheilen. Leider muß ich bekennen, daß ich nicht im Stande war, sie so auszudehnen, als ich es wünschte, da es mir an Zeit dazu gebrach. Die Untersuchungen sind sämmtlich in dem Laboratorium des Prof. Heinr. Rose angestellt worden.

1) Schweigger's Journ. für Chem. u. Phys. Bd. XV. S. 296.

2) Pogg. Ann. Bd. XIII. S. 577.

3) Pogg. Ann. Bd. L. S. 175 u. 183.

Anfangs war der Zweck meiner Untersuchungen, die Salze der Beryllerde zu studiren, und deshalb fing ich mit den Verbindungen der Beryllerde mit der Schwefelsäure an, wovon es nach Berzelius vier verschiedene giebt. Diejenige, welche durch Auflösen der Beryllerde in einem Ueberschus von Schwefelsäure entsteht, ist nach ihm ein saures Salz; sein Verhalten zum Alkohol indessen, seine leichte Bildung, seine leichte Krystallisirbarkeit, und endlich die Analogie, die es mit den auf ähnliche Weise dargestellten Verbindungen der Thonerde, Thorerde, Yttererde und Zirkonerde hat, welche mit einem Ueberschus von Schwefelsäure immer neutrale Salze geben, ließen mich vermuthen, daß auch dieses Salz ein neutrales sey.

Um dies leicht zu entscheiden, untersuchte ich das Chlorberyllum. Dasselbe ist erst in neuern Zeiten dargestellt worden; seine Existenz war damals, als Berzelius sich mit der Beryllerde beschäftigte, ganz unbekannt.

Es ist bekannt, daß das Chlorberyllum, durch Glühen eines Gemenges von Kohle und Beryllerde, während ein Strom von Chlorgas darüber geleitet wird, gebildet, der Beryllerde entsprechend zusammengesetzt ist. Wenn es im Wasser aufgelöst wird, was mit Entwicklung einer sehr bedeutenden Wärme geschieht, so enthält die Auflösung chlorwasserstoffsaure Beryllerde, und in derselben läßt sich kein freies Chlor entdecken. Es könnte freilich anderseits das Chlorberyllum eine basische Chlorverbindung, analog dem chromsauren Chromchlorid, molybdänsauren Molybdänchlorid u. s. w. seyn, und bei seiner Auflösung ebenfalls Chlorwasserstoffsaure und Beryllerde bilden. Indessen wäre eine solche Verbindung ihrer Entstehung nach, ohne alle Analogie; auch werde ich im Laufe dieser Abhandlung noch zu zeigen suchen, daß sie in der That nicht entstehen kann.

Das Chlorberyllium ist von mir dreimal analysirt worden. Bei seiner Darstellung wandte ich anstatt der Porzellanröhre eine gläserne an. Derjenige Theil der Röhre, in welchem das Chlorberyllium sich sublimirt hatte, wurde abgeschnitten und der Untersuchung unterworfen; da aber dasselbe mit grosser Begierde die Feuchtigkeit aus der Luft an sich zieht, so dass es schwer ist das richtige Gewicht desselben zu bestimmen, so habe ich mich veranlaßt gesehen, meine Zuflucht zu einer Barometerröhre zu nehmen, in deren Mitte eine andere, der Grösse der Reagenzgläser gleiche, Röhre angeschmolzen und in einer Entfernung von  $1\frac{1}{2}$  Zoll von letzterer eine mittelmässige Kugel angeblasen war. Der weitere Theil der Röhre diente zur Aufnahme der Mengung der Zuckerkohle mit der Beryllerde, die Kugel aber zur Aufnahme des sich sublimirenden Chlorberylliums. Zur Erhitzung wurde die Hess'sche Lampe angewendet. Das innige Gemenge der Kohle mit der Beryllerde zieht mit grosser Geschwindigkeit viel Feuchtigkeit aus der Luft an. Es ist daher schwer das Chlorberyllium ganz frei von derselben zu erhalten. Ich glühte indessen, ehe ich das Chlorgas anwandte, das Gemenge stark, während ich einen Strom von getrocknetem Kohlensäuregas darüber leitete. Nachdem ich auf diese Weise alles Wasser vollkommen entfernt hatte, vertauschte ich schnell die Entbindungsflasche, aus welcher das Kohlensäuregas sich entwickelte mit einer ähnlichen, aus welcher Chlorgas entbunden wurde.

Nach beendigter Operation, d. h. als der Ueberschuss des Chlors durch trockene atmosphärische Luft verdrängt war, wurde die Röhre zu beiden Seiten der Kugel zugeschmolzen und gewogen, und nachdem die zugeschmolzene Spitze der Röhre abgebrochen war, noch einmal gewogen. Der Unterschied zwischen der ersten und zweiten Gewichtsbestimmung war unbedeutend.

Der angewandte Apparat hat vor einer an beiden

Seiten offenen Röhre einen Vorzug. Da sich beim Auflösen des Chlorberylliums in Wasser ein Theil desselben durch die sich entwickelnde Wärme in Gas verwandelt, welches zwischen dem Glasstöpsel der Flasche hindurchdringen kann, so braucht man nur die Kugel mit dem abgebrochenen dünnen Ende vertikal ins Wasser zu stellen, wodurch nach einigen Tagen das Chlorberyllium vom Wasser ganz durchdrungen wird und zerfließt, so daß durch das Zerschneiden des Apparats dasselbe leicht und bequem vom Glase abgespült werden kann. Das auf diese Weise dargestellte Chlorberyllium löst sich nicht ganz klar in Wasser auf, sondern hinterläßt einen aus Beryllerde bestehenden schuppenartigen Rückstand, der sich nur an denjenigen Theilen des Apparates bildete, wo derselbe zugeschmolzen war, und wo das Glas dadurch angegriffen wurde. Dieser Rückstand wurde immer abfiltrirt; er wog zwischen 0,001 und 0,002 Grm. und wurde berücksichtigt.

Aus 1,3645 Grm. des, nicht in diesem Apparate, sondern in einer gewöhnlichen an beiden Seiten offnen Röhre dargestellten, Chlorberylliums erhielt ich durch Niederschlagen mit Ammoniak 0,4226 Grm. Beryllerde und aus der davon getrennten, mit Salpetersäure sauer gemachten Flüssigkeit vermittelst salpetersauren Silberoxyds 4,797 Grm. Chlorsilber, 1,183 Grm. Chlor entsprechend.

In einem zweiten Versuche in dem beschriebenen Apparate dargestellten 0,9045 Grm. auf gleiche Weise behandelten Chlorberyllium erhielt ich 0,284 Grm. Beryllerde und 3,236 Grm. Chlorsilber, 0,7983 Grm. Chlor entsprechend.

In einem dritten Versuche erhielt ich von einem ebenfalls in dem beschriebenen Apparate dargestellten 0,757 Grm. Chlorberyllium, dessen Auflösung unmittelbar mit salpetersaurem Silberoxyd zersetzt ward, 2,693 Grm. Chlorsilber, 0,6643 Grm. Chlor entsprechend.

Berechnet man diese Resultate auf Hundert, so erhalten wir:

$$\text{Chlor} = 86,72 \quad 88,26 \quad 87,63$$

Nach der bisherigen Annahme aber besteht das Chlorberyllium im Hundert aus:

$$66,70 \text{ Chlor}$$

$$33,30 \text{ Beryllium.}$$

Die von mir erhaltenen Resultate stimmen aus dem Grunde nicht vollkommen unter sich überein, als es sehr schwer ist, das Chlorberyllium immer von gleicher Reinheit zu erhalten. Ich habe sorgfältig darauf geachtet, dass es kein überschüssiges Chlor enthielt; es war aber leicht möglich, dass es weniger davon enthalten konnte, indem lange atmosphärische Luft darüber geleitet wurde, wodurch einerseits, obgleich sie durch eine Röhre von Chlorcalcium strömte, es Feuchtigkeit anziehen konnte, anderseits dadurch etwas Chlor als Chlorwasserstoff entwickelt werden konnte, besonders wenn das Chlorberyllium noch nicht ganz erkaltet war, als es mit dem Strom der atmosphärischen Luft in Berührung kam.

In jedem Fall sehen wir aber aus diesen Analysen, dass das Atomgewicht des Berylliums bedeutend leichter seyn muss, als man bisher angenommen hat.

Berechnet man nach den erhaltenen Resultaten die Zusammensetzung der Beryllerde, so wird die des kry stallisierten schwefelsauren Salzes dem von mir angenommenen neutralen Salze entsprechen, weshalb die Bestimmung des Atomgewichts aus diesen Salzen unternommen wurde, da es leichter rein erhalten werden konnte.

#### Schwefelsaure Beryllerde.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde chemisch-reine kohlensaure Beryllerde und destillirte Schwefelsäure angewendet. Der Ueberschuss der zum Auflösen gebrauchten Schwefelsäure wurde, wie dies auch schon Berze-

Hius angegeben hat, durch starken Alkohol getrennt, wobei sich das Salz als Mehl absetzte; es wurde in Wasser aufgelöst und bis zur Krystallisation abgedampft. Das krystallisierte Salz wurde noch einmal umkrystallisiert. Der Gang der Analyse war folgender: Aus der Auflösung des Salzes in Wasser, zu welcher einige Tropfen Salzsäure zugesetzt wurden, wurde durch Chlorbaryum die Schwefelsäure niedergeschlagen. Der Ueberschuss des zugesetzten Chlorbaryums wurde aufs Neue durch Schwefelsäure entfernt und die Beryllerde durch Ammoniak gefällt. Die auf diese Weise erhaltene Beryllerde wurde nach dem Glühen auf der Spirituslampe mit doppeltem Luftzug gewogen, noch einmal zwischen Kohlen stark ge-glüht und von Neuem gewogen.

Der Unterschied zwischen dem zweiten und dem letzten Gewicht war unbedeutend, und überstieg nicht 0,004 Grm. Vier Versuche ergaben als Resultate, dass:

- 1) 4457 Schwefelsäure sich mit 1406 Beryllerde verbinden
- 2) 4531 - - - - - 1420
- 3) 7816 - - - - - 2400
- 4) 12880 - - - - - 4065

Wenn wir in dem Salze die Schwefelsäure als ein Aequivalent und gleich 501,165 annehmen, so fällt daselbe für die Beryllerde:

nach dem ersten Versuche auf 158,097  
 - - - - - zweiten - - - - - 157,063  
 - - - - - dritten - - - - - 159,018  
 - - - - - ammonium oxalierten - - - - 158,158  
 das Mittlere daraus ist = 158,084.

#### Zusammensetzung der Beryllerde.

Nach der letzten angeführten Zahl muss die Beryllerde aus:  
 36,742 Beryllium  
 63,258 Sauerstoff

zusammengesetzt seyn, statt daß man bis jetzt ihre Zusammensetzung im Hundert angenommen hat zu:

68,85 Beryllium

31,15 Sauerstoff.

Was die Anzahl der Atome des Sauerstoffs in der Beryllerde betrifft, so ist es schwer zu entscheiden, zu welcher Classe der Oxyde dieselbe gehöre, ob zu R oder zu R<sub>2</sub>. Für die erste Meinung spricht die Zusammensetzung des Chrysoberylls, welcher aus zwei von mir analysirten verschiedenen Fundorten, wie wir später sehen werden, gleiche Zusammensetzung hat, und deutlich zeigt, daß die Thonerde die Stelle der Säure und die Beryllerde die der Basis vertritt. Da aber die Thonerde eine schwache Säure ist, so ist es nach unseren jetzigen Begriffen nicht sehr wahrscheinlich, daß eine andere, ebenfalls schwache Säure, die Stelle der Basis vertritt. Für diese Meinung spricht ferner auch die Anwesenheit der Beryllerde in einigen Gadoliniten. Für die zweite Meinung spricht indessen das Verhalten der Beryllerde zur Schwefelsäure, welche bei erhöhter Temperatur sich aus dem schwefelsauren Salze gänzlich verflüchtigt, eine Eigenschaft, die den nicht sehr starken Basen, wohl indessen doch einigen einatomigen, wie Thorerde und Yttererde, eigenthümlich ist, dann die bedeutende Anzahl basischer Salze mit Schwefelsäure, die zum Theil in Wasser löslich sind, eine besonders für Thonerde und Eisenoxyd charakteristische Eigenschaft; ferner auch der Umstand, daß nach dem Glühen die Beryllerde sehr schwer in Säuren auflöslich ist, eine Eigenschaft, die nur schwache Basen besitzen; auch die Beobachtung des Grafen v. Schaffgotsch, daß die Beryllerde bei erhöhter Temperatur die Kohlensäure aus kohlensaurem Natron austreibt, was freilich auch durch Kupferoxyd geschieht; so wie endlich die Eigenschaft der Beryllerde, durch kohlensaure Baryerde gefällt zu werden. Scheerer in sei-

ner Abhandlung<sup>1)</sup> über cerhaltige Mineralien, erwähnt zwar Kobel's Erfahrung, daß durch Kochen des Chlorberylliums mit kohlensaurer Baryterde, die Beryllerde nicht niedergeschlagen wird. Ich habe dies indessen nicht bestätigt gefunden: nicht allein durch Kochen fällt sie, sondern auch durch langes Digeriren; im ersten Falle fast vollständig, in letzterem in nur unbedeutender Quantität. Auch die große Flüchtigkeit des Chlorberylliums kann für die Annahme sprechen, daß die Beryllerde mehr als einen Atom Sauerstoff enthält, da die flüchtigen Chloride im Allgemeinen schwachen Basen oder Säuren entsprechen. Indessen auch die Chloride des Yttriums und des Thoriums sind flüchtig.

#### Schwefelsaure Kali-Beryllerde.

Als Mittel zur Entscheidung dieser Frage konnte die Analyse von Doppelsalzen dienen, von welchen jedoch nur einige mit Fluor bekannt sind, wie Berzelius angiebt, die aber von Niemand analysirt worden sind. Mir ist es gegückt, eine schwefelsaure Kali-Beryllerde darzustellen. Anfangs, als ich die Arbeit unternahm, wollte ich die Doppelverbindungen durch Sättigung des krystallirten schwefelsauren Salzes, welches ich damals für ein saures Salz hielt, mit kaustischen und kohlensauren Alkalien bereiten, bis sich ein kleiner Niederschlag von Beryllerde gebildet hatte, welcher durch einen Tropfen Schwefelsäure von Neuem aufgelöst wurde. Auf diesem Wege konnte ich kein Salz darstellen, denn dabei, wie ich später gesehen, bildeten sich nur basische Verbindungen. Darauf, als ich die richtige Zusammensetzung des schwefelsauren Salzes erkannt hatte, wollte ich das Doppelsalz durch Mischen von 3 Atomen dieses Salzes mit 1 Atom schwefelsaurer Alkalien darstellen, was mir aber auch nicht gelang. Endlich, da ich zur

1) Journal für pract. Chem., Bd. XXII, S. 449.

Annahme eines Atoms Sauerstoff in der Beryllerde mehr geneigt war, nahm ich zur Darstellung schwefelsaurer Kali-Beryllerde ein Atom von jedem Salze und etwas mehr schwefelsaure Beryllerde, als nach der Berechnung nöthig war, wobei ich mich dadurch leiten ließ, dass ähnliche Doppelverbindungen schwer löslich sind, und da schwefelsaure Beryllerde sehr leicht löslich ist, so konnte, bei geglücktem Erhalten des Salzes dasselbe leicht von der Mutterlauge abgespült werden. Dazu nahm ich 15 Theile schwefelsaurer Beryllerde und 14 Theile schwefelsauren Kalis. Aus der gemischten Auflösung beider Salze bei gewisser Concentration setzte sich nach zwei und drei Tagen als Kruste obenerwähntes Doppelsalz ab. Das Abdampfen muss nicht so weit geführt werden, dass die Auflösung trübe zu werden anfängt, denn alsdann zersetzt sich das Doppelsalz. Die schwefelsaure Kali-Beryllerde löst sich in kaltem Wasser sehr langsam auf, ähnlich etwas in dieser Hinsicht der schwefelsauren Kali-Thorerde, weshalb man sie von der Lauge sehr gut rein abspülen konnte. Das für die Analyse angewandte Salz wurde noch einmal aufgelöst und krystallisiert. Ich habe es von zwei verschiedenen Bereitungen zweimal analysirt. Die mit etwas Salzsäure versetzte Auflösung dieses Salzes wurde durch Chlorbaryum zersetzt; hiermit war die Schwefelsäure bestimmt. Der Ueberschuss des zugesetzten Chlorbaryums wurde wieder durch Schwefelsäure entfernt, und durch Ammoniak die Beryllerde niedergeschlagen. Aus der abfiltrirten Auflösung wurde aus dem schwefelsauren Salz das Kali bestimmt.

1) Aus 1,5195 Grm. dieses Salzes erhielt ich:

2,188 Grm. schwefelsaure Baryerde

0,852 - schwefelsaures Kali

0,124 - Beryllerde

oder:

	Menge des Sauerstoffs.		Verhältnisse.
Schwefelsäure = 0,752		0,4501	6

## Menge des Sauerstoffs. Verhältnisse.

Kali	= 0,460	0,0781	1
Beryllerde	= 0,124	0,0784	1

2) 1,8 Grm. des Salzes gaben;

2,1675 Grm. schwefelsaure Baryerde

0,996 - schwefelsaures Kali

0,144 - Beryllerde

oder:

## Menge des Sauerstoffs. Verhältnisse.

Schwefelsäure	= 0,9	0,5387	6
---------------	-------	--------	---

Kali	= 0,538	0,0912	1
------	---------	--------	---

Beryllerde	= 0,144	0,0911	1
------------	---------	--------	---

Aus diesen Verhältnissen ersieht man, dass die Doppelverbindungen der Beryllerde eine ganz andere Klasse bilden, als die, welche der Thonerde eigen sind, mit welcher man die Verbindungen der Beryllerde bis jetzt analog zusammengesetzt gehalten hat. Es lässt sich daher wohl die Beryllerde als G zusammengesetzt betrachten, und die Zusammensetzung des Salzes wäre dann KS+GS, obgleich andererseits das Salz auch nach der Formel 3KS+G S<sup>3</sup> zusammengesetzt seyn kann. Da aber das Salz KS+G S<sup>3</sup> nicht erzeugt werden konnte, daher auch vielleicht gar nicht existirt, so scheint es mir ungewöhnlicher, in der Beryllerde nur einen Atom Sauerstoff anzunehmen, und für die Zusammensetzung des Salzes die Formel KS+GS festzustellen.

Ich habe übrigens die Gründe für die beiden Ansichten, dass die Beryllerde nur einen Atom Sauerstoff oder mehr enthält ausführlich mitgetheilt, und überlasse es den Chemikern, namentlich Berzelius, zu entscheiden, welcher von beiden sie den Vorzug geben.

## Beryllium-Kalium-Fluorür. 151,0

Zur grösseren Ueberzeugung von einer der beiden Ansichten habe ich die Bestätigung dafür in anderen Ver-

bindungen gesucht. Da mir die Darstellung des Beryllium - Kalium - Chlorfirs auf gewöhnlichem Wege nicht glückte, analysirte ich das Beryllium-Kalium-Fluorür. Ich bereitete mir dieses Salz durch Auflösen der Beryllerde in kieselfreier Flußsäure, und zu dieser Auflösung wurde kieselfreies Fluor-Kalium gesetzt; aus der concentrirten Auflösung setzten sich schuppige Krystalle ab. Das auf diese Weise erhaltene Beryllium-Kalium-Fluorür wurde umkristallisiert. Das Salz ist wasserfrei. Durch Zerlegung mit Schwefelsäure, bis die Fluorwasserstoff-säure weggejagt war, und nach mäsigem Glühen wurde das zurückbleibende Salz in Wasser aufgelöst und daraus die Beryllerde mit Ammoniak niedergeschlagen. Aus der abfiltrirten Auflösung wurde das Gewicht des schwefelsauren Kali bestimmt.

Aus 1,773 Grm. erhielt ich:

Beryllerde = 0,279 Grm. entsprechend 0,102 Beryllium	
Schwefel-	
saures Kali = 1,875	0,842 Kalium.

---

also Verlust und Fluor 0,829

1,773

Für die Sättigung 0,842 Kaliums ist 0,402 Fluor erforderlich; ebenso für 0,102 Berylliums, nach dem neuen Atomgewicht berechnet, 0,412 Fluor. Da wir aber diese beiden Zahlen als unter sich gleich annehmen können, und den Unterschied der Unvollkommenheit der Analyse zuschreiben müssen, so sehen wir auch hier, dass ein Atom Fluorkalium mit einem Atom Fluorberyllium verbunden ist, wodurch es in der That wahrscheinlicher wird, dass die Beryllerde aus einem Atom Beryllium und einem Atom Sauerstoff zusammengesetzt ist, als dass sie mehr Atome Sauerstoff enthalten sollte.

#### Atomgewicht des Berylliums.

Nach den vier obenerwähnten Analysen der schwefelsauren Beryllerde ist das Atomgewicht für die Beryll-

erde 158,084, wenn wir nämlich dieselbe aus einem Atom Sauerstoff und einem Atom Beryllium bestehend annehmen; folglich für Beryllium 58,084; oder was dasselbe ist 4,654 schwerer als das Aequivalent des Wasserstoffs. Unter den uns bekannten einfachen Körpern hat das Beryllium nach dem Wasserstoff das leichteste Atomgewicht, und sein Oxyd enthält unter den Metalloxyden die grösste Menge Sauerstoff.

#### Zusammensetzung der bekannten Salze der Beryllerde.

Jetzt bleibt mir noch übrig, von der Constitution der von mir analysirten, so wie der von Berzelius angegebenen Salze zu sprechen, welche durch das neue Atomgewicht eine Veränderung in ihrer Zusammensetzung erleiden müssen.

#### Neutrale schwefelsaure Beryllerde.

Berechnet man die bei der Bestimmung des Atomgewichts erhaltenen Resultate auf Hundert, so erhalten wir:

	I.	II.	III.	IV.
Schwefelsäure	= 44,57	45,31	42,9	43,16
Beryllerde	= 14,06	14,2	13,61	13,62
Verlust und Wasser	= 41,37	40,49	43,49	43,22

Berechnet man daraus die Menge des Sauerstoffs, so verhält sich der des Wassers viermal und darüber zu dem der Beryllerde. Ich habe allen Grund zu glauben, dass dieses Salz nach der Formel  $\text{GS} + 4\text{H}$  zusammengesetzt ist, was nach der Berechnung:

Schwefelsäure 1 At.	= 501,165	= 45,19
Beryllerde 1 At.	= 158,084	= 14,25
Wasser 4 At.	= 449,918	= 40,56
	<hr/>	<hr/>
	1109,167	100

gibt.

Die zweite von diesen Analysen stimmt sehr gut mit der Formel überein. Die Abweichungen der andern hängen

gen meistentheils von dem mechanisch im Salze enthaltenen Wasser ab; denn das Salz war nicht vollkommen getrocknet, was der Bestimmung des Atomgewichts nicht hinderlich war. Für die Analyse wurde das Salz so angewandt, wie es zwischen Löschpapier getrocknet werden konnte. Auch die Bestimmung der Menge des Wassers in diesem Salze ist sehr schwer; denn das Salz zieht unter +10° Feuchtigkeit aus der Luft an, bei +40° verwittert es, und bei ziemlich hoher Temperatur fängt es schon an seine Schwefelsäure zu verlieren. Berzelius, welcher dieses Salz für ein saures annahm, hat es, ohne das Wasser in Anrechnung gebracht zu haben, aus:

**75,67 Schwefelsäure**

**24,33 Beryllerde**

die ihn ziemlich gut mit der Analyse übereinstimmt gefunden.

Nach dem neuen Atomgewicht entspricht dies wasserfreie Salz:

**Schwefelsäure 1 At. = 501,165 76,02**

**Beryllerde 1 At. = 158,084 23,98**

**659,249 100**

was ziemlich gut mit der Analyse von Berzelius übereinstimmt. Wenn meine Analysen des schwefelsauren Salzes sich vielleicht mehr der Wahrheit nähern sollten, als die von Berzelius, so kann dies nur von dem Umstande herrühren, daß ich zu meinen Untersuchungen eine sehr grosse Menge des Salzes zur Disposition hatte, und anderseits dasselbe nur anwandte, wenn es öfters umkristallisiert worden war, was Berzelius aus Mangel an Material nicht thun konnte.

Das Salz ist sehr leicht in Wasser löslich und aus der concentrirten Auflösung bei freiwilliger Verdunstung schießt es in Krystallen an. Die Krystalle sind manchmal von ziemlicher Grösse und erscheinen als Quadrat-octaëder, die in den Endkanten Winkel von ungefähr

122° haben, und an den Seitenecken schwach abgestumpft sind. Die Auflösung dieses Salzes unterscheidet sich von den basischen Salzen dadurch, dass es am Ende des Abdampfens keine Gummiartige Masse giebt, sondern dass es sich als krystallinisches Mehl absetzt. Das Lakmuspapier wird von der Auflösung geröthet, was allen neutralen Salzen der Beryllerde eigen ist. Erhitzt, verwittert das Salz anfangs, dann bläht es sich wie Alaun auf; stärker erhitzt, verliert es seine Schwefelsäure als schwefelige Säure und Sauerstoff, und bei Weifsglühhitze hinterlässt es reine Beryllerde. Die auf diese Weise erhaltenen Beryllerde ist indessen in Salzsäure fast unauflöslich, und schwerlöslich in Schwefelsäure.

#### Basische schwefelsaure Beryllerde.

Was die basischen Salze betrifft, so habe ich sie nicht analysirt, da sie schon von Berzelius untersucht worden sind. Mir bleibt nur ihre Zusammensetzung, verglichen mit dem neuen Atomgewicht, zu zeigen übrig. Berzelius giebt drei verschiedene basische Verbindungen an; vielleicht existiren davon noch mehr.

Wenn man nach Berzelius eine concentrirte Auflösung des neutralen Salzes mit einem Ueberschuss der Beryllerde digerirt, so lüsst diese sich darin auf. Die von der ungelösten Beryllerde abfiltrirte Auflösung enthält ein basisches Salz, welches nach der Berzeliuschen Analyse:

49,6	Beryllerde	und	48,62
50,4	Schwefelsäure		
enthält, was der Formel $G^3S$ entspricht, was			
Beryllerde 3 At.	= 474,252		
Schwefelsäure 1 At.	= 501,165		51,38

erfordert. — Dieses Salz ist, wie wir weiter unten sehen werden, wie der in der Natur vorkommende Phenakit zusammengesetzt, wenn statt der Schwefelsäure Kiesel säure mit der Beryllerde sich verbindet.

1) Schweigger's Journ. f. Chem. u. Phys. Bd. XV. S. 296.

Wenn man die concentrirte Auflösung dieses letzten Salzes mit Wasser verdünnt bis noch ein Niederschlag kommt, so zerfällt es in zwei, von denen das eine aufgelöst bleibt, und das andere sich niederschlägt. Das in der Auflösung enthaltene Salz besteht nach Versuchen von Berzelius aus:

39,074 Beryllerde und 60,926 Schwefelsäure	
und entspricht der Formel $\text{G}^2\text{S}$ , was	
Beryllerde 2 At. = 316,168	38,68
Schwefelsäure 1 At. = 501,165	61,32

erfordert. Dieses Salz hat Berzelius für das neutrale schwefelsaure Salz gehalten.

In dem niedergesunkenen Salze hat Berzelius	
Beryllerde 53,14	
Schwefelsäure 28,11	
Wasser 18,75	
	100

gefunden, was der Formel $\text{G}^2\text{S} + 3\text{H}$ entspricht, was	
Beryllerde 948,504	53,07
Schwefelsäure 1 At. = 501,165	28,04
Wasser 3 At. = 337,439	18,89
	100

erfordert.

Schwefelsaure Kali-Beryllerde.

Berechnet man die S. 109 erwähnten Resultate auf Hundert, so erhalten wir:

	I.	II.
Kali	= 30,27	29,94
Beryllerde	= 8,16	8,00
Schwefelsäure	= 49,49	50,00
Wasser u. Verlust	= 12,08	12,06
	100	100

was mit der Formel  $\text{KS} + \text{GS} + 2\text{H}$  übereinstimmt.

<b>Kali 1 At.</b>	$= 589,916$	b mehr	<b>29,86</b>
<b>Beryllerde 1 At.</b>	$= 158,084$	b mehr	<b>8,00</b>
<b>Schwefelsäure 2 At.</b>	$= 1002,330$	b mehr	<b>50,74</b>
<b>Wasser 2 At.</b>	$= 224,959$	b mehr	<b>11,4</b>
		<b>1975,289</b>	<b>100</b>

Das Salz löst sich sehr langsam in Wasser auf, aber in bedeutender Quantität. Aus der concentrirten Auflösung setzt es sich krystallinisch auf dem Boden fest an. Bei der Bereitung dieses Salzes muss das Abdampfen nicht so weit getrieben werden, dass die Auflösung anfängt trübe zu werden; denn eine solche Auflösung erstarrt nach dem Erkalten. Die erstarrte Masse ist nicht die schwefelsaure Kali-Beryllerde von welcher ich spreche, sondern ein anderes, in Wasser leichter lösliches Product, wahrscheinlich, wie ich schon oben angeführt habe, aus ausgeschiedenen Salzen bestehend. Nach anhaltender Rothglühhitze im Windofen zersetzt sich das Salz nicht vollständig; beim Auflösen in Wasser bleibt der größte Theil der Beryllerde unaufgelöst zurück, der übrige Theil geht mit der ganzen Masse des schwefelsauren Kalis in die Auflösung und kann durch Ammoniak gefällt werden. Unter der Glocke der Luftpumpe konnte ich das Salz nicht in Krystallen bekommen.

#### Chlorberyllium.

Das Chlorberyllium muss nach der Formel  $\text{G Cl}$  aus  
88,41 Chlor

11,59 Beryllium zusammengesetzt seyn.

Nach meinen oben erwähnten Analysen des Chlorberylliums ist in demselben 86,72; 88,26; und 87,63 p.C. Chlor enthalten.

Der Chlorgehalt der zweiten Analyse stimmt am besten mit dem der berechneten Zusammensetzung überein. In demselben Versuch erhielt ich auf 88,26 p.C. Chlor 31,40 p.C. Beryllerde. Der Ueberschuss 19,66 p.C. ent-

spricht sehr gut dem berechneten Sauerstoffgehalt in 31,40 Th. Beryllerde. Er beträgt 19,86 Th.

Man sieht hieraus, dass das von mir analysirte Chlorberyllum keine Beryllerde enthalten konnte, und wie ich schon oben erwähnt habe, keine Verbindung analog dem chromsauren Chromchlorid seyn kann.

Durch Auflösen des wasserfreien Chlorberyllums in Wasser, und durch Abdampfen unter der Glocke der Luftpumpe, habe ich eine krystallinische Masse erhalten, welche wasserhaltiges Chlorberyllum oder vielmehr wasserhaltige chlorwasserstoffsäure Beryllerde ist. Ich habe es analysirt, und obgleich die erhaltenen Resultate unter einander nicht sehr genau übereinstimmen, so zeigen sie dennoch, dass das Salz nach der Formel  $\text{GCl} + 4\text{H}$  zusammengesetzt ist.

Berzelius erwähnt eine von ihm durch Auflösen der Beryllerde in einem Ueberschuss der Chlorwasserstoffsäure erhaltene krystallinische salzaure Beryllerde, welche mit der oben erwähnten wohl identisch seyn muss.

#### Kalium-Berylliumfluorür.

Die S. 111 erwähnten Resultate, auf Hundert berechnet, führen uns auf folgende Zahlen:  
 Kalium  $= 47,49$   
 Beryllium  $= 5,75$   
 Fluor und Verlust  $= 46,76$   
 $\underline{\underline{100}}$   
 was die Formel  $\text{KF} + \text{GF}$  giebt, welche  
 Kalium 1 At.  $= 489,916$   
 Beryllium 1 At.  $= 58,084$   
 Fluor 2 Dop. At.  $= 467,600$   
 $\underline{\underline{1015,600}}$   $\underline{\underline{100}}$   
 erfordert.

Das Salz ist schwer löslich, beim Erhitzen dekretiert es.

Über die in der Natur vorkommenden Beryllerde-haltigen Mineralien.

### 1. Chrysoberyll.

Kein Mineral hat bei den verschiedenen Analysen so verschiedene Resultate gegeben wie dieses. Klaproth und Arfvedson hielten es für kieselsaure Thonerde; Seybert verdanken wir die Entdeckung der Beryllerde darin; er nahm an, dass der Chrysoberyll aus kieselsaurer Thonerde und einem Aluminat der Beryllerde bestehe. Thomson fand zuerst keine Kieselerde in demselben, was durch H. Rose bestätigt worden ist.

Ich habe zwei Arten des Chrysoberylls untersucht; die eine war aus Brasilien, die andere vom Ural. Letztere ist von G. Rose beschrieben worden <sup>1)</sup>.

**Chrysoberyll aus Brasilien.** — Derselbe bestand aus gelben, durchsichtigen, haselnussgroßen Stücken. Er hatte das spec. Gewicht 3,7337. Das Mineral wurde im Stahlmörser fein gepulvert, und mit zweifach schwefelsaurem Kali geschmolzen. Die geschmolzene Masse löste sich vollständig im Wasser, was die vollkommene Abwesenheit von Kieselerde beweist. Die Auflösung wurde mit Ammoniak gefällt. Aus der vom Niederschläge getrennten Flüssigkeit wurde eine Spur von Thonerde ausgeschieden. Die durch Ammoniak gefallten Oxyde wurden in Salzsäure gelöst, und die Auflösung in der Kälte mit Kalilauge versetzt. Das dadurch gefallte Eisenoxyd wurde noch einmal in Salzsäure gelöst und durch Ammoniak gefällt. Die Trennung der Beryllerde geschah nach der Gmelin'schen Methode durch Kochen der sehr verdünnten Auflösung. Aus der mit Salzsäure sauer gemachten Flüssigkeit wurde die Thonerde durch Ammoniak gefällt. Das Resultat von zwei Analysen ist folgendes:

1) Pogg. Ann. Bd. XLVIII. S. 570.

III. als Angewandt 0,6985 Grm.	in schwefligem Wasser	100,00	Sauerstoffmengen:
Beryllerde	0,125	17,94	11,35
Thonerde	0,544	78,10	36,47
Eisenoxyd	0,024 Oxydul	3,47	1,01
	0,703	100,51	

## II. Angewandt 0,620 Grm.

Beryllerde	0,112	18,06	11,42
Thonerde	0,488	78,71	36,76
Eisenoxyd	0,024 Oxydul	3,47	0,79
	0,624	100,24	

**Chrysoberyll vom Ural.** — Da derselbe eine Spur von Kupfer- und Bleioxyd enthält, so wurde die Auflösung des mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzenen Minerals erst mit Schwefelwasserstoffwasser behandelt. Der Gang der Analyse war wie beim Vorhergehenden, nur wurde die Beryllerde, da sie Chromoxyd enthielt, mit einem Gemenge von kohlensaurem und salpetersaurem Alkali geschmolzen; die geschmolzene Masse wurde mit Wasser behandelt, wobei die Beryllerde ungelöst zurückblieb, welche keine Spur von Chromoxyd vermittelst des Löthrohrs zeigte. Aus der Auflösung wurde die Chromsäure durch Salzsäure in Chromoxyd verwandelt, und dasselbe durch Ammoniak gefällt.

	0,688 Grm. des Minerals gaben:	in 100.	Sauerstoffmengen.
Beryllerde	0,124	18,02	11,4
Thonerde	0,543	78,92	36,86
Eisenoxyd	0,024 Oxydul	3,12	0,71
Chromoxyd	0,0025	0,36	0,107
Kupfer-u. Bleioxyd	0,002	0,29	
	0,6955	100,71	

Der Sauerstoffgehalt der Thonerde ist ziemlich genau in beiden Arten des Chrysoberylls dreimal so gross

als der der Beryllerde und des Eisenoxyduls. Die Art der Verbindung ist dabei wie beim Spinell oder Zeilananit, mit welchem jedoch der Chrysoberyll in der Form nicht übereinkommt.

Die Zusammensetzung des eigentlichen Chrysoberylls kann durch die Formel  $\text{G}\ddot{\text{A}}\text{l}$  ausgedrückt werden, was der Berechnung nach im 100 giebt.

Thonerde	80,25	obsolet
Beryllerde	19,75	stetig
	100	bazonisch

## II. Phenakit.

Der Phenakit vom Ural ist von Hartwall, der vom Elsais von Bischof untersucht worden<sup>1)</sup>.

Hartwall. Bischof.

Kieselsäure	55,14	54,400
Beryllerde	44,47	45,567
Thonerde u. Talkerde Spuren	0,096	
Kalk u. Talkerde	99,61	100,063

Beide Analysen führen zu der Formel  $\text{G}\ddot{\text{S}}\text{i}$ ; nach dieser ist die berechnete Zusammensetzung:  
 Kieselsäure 55,44  
 Beryllerde 44,56  
 100,00

Die ältere Formel des Phenakits war:  $\text{G}\ddot{\text{S}}\text{i}^2$ .

## III. Beryl.

Derselbe ist vielfältig untersucht worden. Die Analysen von Berzelius, Scheerer<sup>2)</sup> und Gmelin<sup>3)</sup> sind folgende:

1) Rammelsberg's Handwörterbuch S. 50.

2) Dasselbe S. 89. obsolet auf früheren Reihenfolgen.

3) Pogg. Ann. Bd. XLIX. S. 180. obsolet auf früheren Reihenfolgen.

	Von Brödbeck	Von Limoges	Von Fossum
	Berzelius.	Ch. G. Gmelin.	Scheerer.
<b>Kieseläure</b>	<b>68,35</b>	<b>67,54</b>	<b>67,00</b>
<b>Thonerde</b>	<b>17,60</b>	<b>17,63</b>	<b>19,64</b>
<b>Beryllerde</b>	<b>13,13</b>	<b>13,51</b>	<b>12,56</b>
<b>Eisenoxyd</b>	<b>0,72</b>	<b>98,68</b>	<b>0,53</b>
<b>Tantaloxyd</b>	<b>0,72</b>	<b>abreißt</b>	<b>Kalk 0,18</b>
	<b>100,52</b>	<b>abreißt</b>	<b>99,91.</b>

Die Analysen stimmen mit der Formel  $\text{G}^3 \text{Si} + \text{AlSi}$  überein, am besten die von Berzelius, besonders dasselbe selbst angibt<sup>1)</sup>, dass in der erhaltenen Kieselerde auch die enthalten war, die durch Abreiben vom Mörser sich mit dem Minerale gemengt hatte. Die nach obiger Formel berechnete Zusammensetzung ist:

<b>Beryllerde</b>	<b>13,59</b>
<b>Thonerde</b>	<b>18,80</b>
<b>Kieseläure</b>	<b>67,61</b>
	<b>100,00.</b>

Die alten Formeln für die Zusammensetzung des Berylls waren  $\text{GSi}^4 + 2\text{AlSi}^2$ , oder  $\text{GSi}^3 + \text{AlSi}^3$ , von denen die erste ein sehr ungewöhnliches Silicat enthielt, und die letztere nicht gut mit der gefundenen Zusammensetzung übereinstimmt.

#### IV. Euklas.

	Sauerstoff
<b>Kieselerde</b>	<b>43,22</b>
<b>Thonerde</b>	<b>30,56</b>
<b>Beryllerde</b>	<b>21,78</b>
<b>Eisenoxyd</b>	<b>2,22 im Oxydul 0,45</b>
<b>Zinnoxyd</b>	<b>0,70</b>
	<b>98,48.</b>

1) Schweigger's Journal, Bd. XII S. 277.

Da der Sauerstoff der Kieselerde zu der der Thonerde und der Beryllerde sich verhält wie 3 : 2 : 2, so ist die Formel für die Zusammensetzung des Euklas  $2\text{G}^{\circ}\text{S} + \text{Al}^{\circ}\text{Si}$ . Die nach dieser Formel berechnete Zusammensetzung ist folgende:

81.0	Kieselsäure	43.32	Berzelius T.
10.00	Thonerde	32.12	
	Beryllerde	24.56	

Die ältere Formel des Euklas  $\text{G Si} + 2\text{Al Si}$  stimmt mit den obigen Zahlen überein. **V. Gadolinit.**

Die Zusammensetzung dieses Minerals wird von Berzelius und von Berlin durch die Formel  $\text{R}^{\circ}\text{Si}$  bezeichnet; unter R wird Y, Fe, Ce, La, Mn verstanden. Außer diesen Oxyden ist von Berzelius, Thomson, Richardson und Scheerer auch Beryllerde in demselben gefunden worden. Da nach den alten Ansichten die Beryllerde der Thonerde ähnlich zusammengesetzt angenommen wurde, so war es schwer die Zusammensetzung der beryllerdehaltigen Gadolinite zu bestimmen, und man kam auf die Vermuthung, dass die Beryllerde vielleicht nur 1 Atom Sauerstoff enthalten, und den übrigen Oxyden analog zusammengesetzt seyn könnte.

Aber auch jetzt, nachdem ich den von mir bestimmten Sauerstoffgehalt der Beryllerde mit dem der übrigen Oxyde in den untersuchten Gadoliniten verglich, bleiben die meisten Zusammensetzungen der beryllerdehaltigen Gadolinite noch dunkel. Nur der von Berzelius untersuchte Gadolinit von Kärarfvet stimmt gut mit der Formel  $\text{R}^{\circ}\text{S}$  überein, wenn man annimmt, dass die Beryllerde die übrigen Oxyde ersetzen kann. Diejenigen beryllerdehaltigen Gadolinite, welche Thomson, Richardson

und Scheerer analysirt haben, führen uns zu einer ganz andern Formel, nämlich zu  $R^3 Si$ .

#### VI. Leucophan.

Dieses Mineral kennen wir durch Berzelius Jahresthebericht<sup>1)</sup>. Es ist von dem schwedischen Chemiker Erdman untersucht worden.

Derselbe fand darin:

	Sauerstoff,	D
Kiesel säure	47,82	24,84
Beryllerde	11,51	7,28 nach dem neuen Atomgewicht.
Kalkeerde	25,00	7,25
Manganoxydul	1,01	
Kali um	0,26	
Natrium	7,59	
Fluor	6,17	
	99,36.	

woraus er die Formel  $G Si + 6 Ca Si + 2 Na F$  herleitete, indem er den Sauerstoffgehalt der Beryllerde zu 3,58 annahm. Da derselbe aber 7,28 beträgt, so ist die wahrscheinliche Formel entweder  $3 G^3 Si + 2(Ca^3 Si^2 + Na F)$ , oder wahrscheinlicher  $G^3 Si + Ca^3 Si^2 + Na F$ .

Nach beiden Annahmen ist die berechnete Zusammensetzung:

Kiesel erde	49,5	45,72
Beryllerde	11,4	12,25
Kalkeerde	26,2	28,18
Natrium	7,1	7,68
Fluor	5,8	6,17
	100.	100.

#### VII. Ilmenit.

Auch nach dem neuen Sauerstoffgehalt der Beryllerde ist es schwer, die Zusammensetzung dieses sonder-

1) 21ster Jahrgang, S. 168.

baren Minerals zu bestimmen, zumal da die beiden von Ch. G. Gmelin angestellten Analysen selbst nicht gut mit einander übereinstimmen.

### VIII. Romeit (*Romeine*), ein neues Mineral.

Dieses, dem verdienstvollen Romé de l'Isle zu Ehren benannte, Mineral findet sich zu St. Marcel in Piemont, in kleinen Nestern oder Adern, in mitten der Gangmasse, welche das dortige Manganerz begleiten, bald eingewachsen in Feldspath, bald umschlossen von Epidot, Quarz, Braunstein und Greenovit (Ann. Bd. LI. S. 209). Er stellt äußerst kleine, verworren gruppirte Krystalle dar, von der Form eines dem regulären sehr nahe kommenden Quadratoctaëders (Hr. Dufrénoy fand die Winkel am Scheitel zwischen  $68^{\circ} 10'$  und  $69^{\circ}$  und die an der Base von  $110^{\circ} 50'$  bis  $111^{\circ} 20'$ ). Sie ritzen Glas und haben eine hyacinth- oder honiggelbe Farbe.

Zwei Analysen, die Hr. Damour anstellt, die dieser selbst aber wegen des geringen Materials und wegen der Schwierigkeit, die Gangmasse vollständig abzusondern, nicht für ganz genau hält, ergaben in

	0,4680 Grm.	0,4750 Grm.
Antimonige Säure	0,3705	0,3695
Eisenoxydul	0,0056	0,0067
Manganoxydul	0,0101	0,0124
Kalk	0,0779	0,0769
Kieselerde	0,0030	0,0046
	0,4671	0,4701.

Hienach stellt er die Formel  $(\text{Ca}, \text{Mn}, \text{Fe}) \text{Sb}_3$  auf, doch will er es unentschieden lassen, ob sich das Antimon gerade als antimonige Säure in dem Mineral befindet. Es ist übrigens in Säuren unlöslich, und wurde deshalb durch Glühen mit kohlensaurem Kali aufgeschlossen. (Ann. de Min. S. III T. XX p. 247.)

**IX. Berichtigung meines Aufsatzes über das Atomgewicht des Urans und die Zusammensetzung seiner Oxyde und Salze;**

**von C. Rammelsberg.**

Im LV. Bande, S. 318, dieser Annalen theilte ich Versuche über die Zusammensetzung des von Péligot entdeckten Uranechlorürs, und über sein Verhalten im Wasserstoff- und Ammoniakgas mit, und suchte zu zeigen, wie die vorhandenen Data es wahrscheinlich machen, dass die Sauerstoffmengen in den drei Oxyden des Urans sich  $= 2 : 3 : 3\frac{1}{2}$  verhalten, indem ich annahm, der bisher für metallisches Uran gehaltene Körper sey ein Suboxyd,  $= U + O^2$ , das Oxydul, welchem jenes Chlortür proportional wäre, sey  $= U + O^3$ , und das Oxyd  $= U^3 + O^1$ . Unter dieser Annahme versuchte ich, die Zusammensetzung aller bisher untersuchten Uranverbindungen zu berechnen, und da sich fast immer eine nahe Uebereinstimmung der Zahlen ergab, so schien jene Annahme dadurch an Wahrscheinlichkeit zu gewinnen.

Dessen ungeachtet blieb die angeführte atomistische Zusammensetzung der Uranoxyde immer sehr ungewöhnlich, und namentlich die des gelben Oxyds, welches, wiewohl es unter Umständen elektro-negativ auftritt, doch in vielen Verbindungen als Basis erscheint, und wir noch kein Beispiel einer solchen kennen, welche 7 At. Sauerstoff enthält. Dies bewog mich die Versuche fortzusetzen, welche nun das Resultat gegeben haben, dass meine frühere Annahme unrichtig ist. Das grüne flüchtige Chlortür entspricht nicht dem lange bekannten Oxydul, sondern dem sogenannten Uranmetall, und jenes Oxydul ist ein Oxyd-Oxydul, wie es beim Eisen, Mangan und Kobalt angetroffen wird.

Es ist mir um so erfreulicher jenen Irrthum berichtigen zu können, als auch bewährte Autoritäten sich für die letzte Annahme entschieden haben. So insbesondere Wöhler in der 7. Aufl. seines Grundrisses der Chemie, S. 149.

Ich glaubte in der Zusammensetzung des durch Ammoniak aus dem Chlorür gefällten Oxyduls einen Beweis gefunden zu haben, dass die Verbindung dem grünen Oxydul proportional sey, weil jener Körper nach dem Trocknen im Vacuo sich als ein Hydrat des letzteren erwiesen hatte. Allein schon beim Auswaschen, wobei seine Farbe nur wenig dunkler wird, war er oxydiert worden, und da die Menge des Sauerstoffs, welche das Oxydul aufnimmt, indem es sich in Oxyd-Oxydul verwandelt, nur sehr gering ist (100 Th. nehmen  $3\frac{1}{2}$  Th. auf), so war die Täuschung um so leichter möglich.

Seit Arfvedson hat man immer angegeben, dass das Uranoxydul (d. h. der lange für Metall gehaltene Körper) sich in keiner Säure, außer Salpetersäure, auflöse. Ich habe mich überzeugt, dass es in concentrirter Schwefelsäure vollständig zu einer grünen Flüssigkeit auflöslich ist, welche das weiter unten zu beschreibende Salz enthält. Da hierbei keine Zersetzung der Säure bemerkbar ist, auch der Zutritt der Luft leicht abgehalten werden kann, so beweist der Versuch, dass das schwefelsaure Salz jenes Uranoxydul enthält, und zugleich das von Peligot zuerst dargestellte Chlorür, aus welchem man jenes ebenfalls direct erhält, dem Oxydul entspricht.

Es würde nun noch zu beweisen seyn, dass das Uranoxyd-Oxydul oder das bisherige grüne Uranoxydul wirklich beide Oxyde enthält. Es giebt indessen, so viel ich gefunden habe, nur wenige Körper, welche, wie z. B. Kieselfluorwasserstoffsaure, aus einer gemeinschaftlichen Auflösung von Uranoxydul und Oxyd nur das eine von beiden fallen. Eine mehr indirecte Methode

besteht darin, das Oxyd-Oxydul in Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure aufzulösen und die Auflösung mit Goldchlorid zu vermischen, welches durch Uranoxydulalze sogleich reducirt wird. Ich werde die Zahlenresultate dieses Versuchs später angeben.

Nach einer Mittheilung von Berzelius an H. Rose überzeugt man sich indessen sehr leicht von der Gegenwart des Oxyds und Oxyduls in dem bisherigen Uranoxydul, indem man es in concentrirter Chlorwasserstoffsäure auflöst, und die Auflösung in einem verschlossenen Gefäſſe mit concentrirter Schwefelsäure vermischt. Es scheidet sich dadurch grünes schwefelsaures Uranoxydul krystallinisch aus, und die überstehende Flüssigkeit ist von Uranoxyd intensiv gelb gefärbt. Diese Probe habe ich sehr gut anwendbar gefunden.

Aus den in meinem früheren Aufsatze mitgetheilten Analysen des Uranchlorürs folgt, daß das entsprechende Uranoxydul (Arfvedson's Metall) aus 787,5 Th. Uran und 100 Th. Sauerstoff besteht.

Da nun 96,44 Th. dieses Oxyduls = 100 Th. Oxyd-Oxydul (bisher Uranoxydul) sind, also 3,56 Th. Sauerstoff aufnehmen, so bedürfen 887,5 Th. desselben 32,8 Th. Sauerstoff, d. h. 787,5 Th. Uran sind hier mit 132,8 Th. Sauerstoff verbunden. Im gelben Uranoxyd ist nach den bisherigen Erfahrungen anderthalbmal so viel Sauerstoff enthalten, als in der vorigen Verbindung mehr ist, wie im Oxydul, d. h. 787,5 Th. Uran sind mit 149,2 Th. Sauerstoff verbunden.

Die Sauerstoffmultiplen 100 : 132,8 : 149,2 zeigen aber das Verhältniß von 3 : 4 : 4½ an, welches 100 : 133,3 : 150 seyn würde.

Dann ist:

Uranoxydul	= U
Uranoxyd-Oxydul	= Ü Ü
Uranoxyd	= Ü

so dass das Uran sich wie Eisen, Mangan und Kobalt verhält.

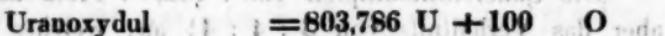
Unter diesen Voraussetzungen müssen 100 Th. des grünen Chlorürs 74,81 Th. Oxyd-Oxydul liefern, und in der That habe ich im Mittel mehrerer Versuche 74,35 erhalten.

Ich glaube indessen, dass das Atomgewicht des Urans, welches nach Pélidot = 750, (nach meinen) Versuchen = 787,5 ist, nachdem die Zusammensetzung seiner Oxyde feststeht, noch genauer aus dem Gewichtsverlust abgeleitet werden kann, welchen das Oxyd-Oxydul bei der Reduction zu Oxydul in Wasserstoffgas erleidet, da dieser Versuch so einfach ist, wie möglich. Auch stimmen alle dafür erhaltenen Zahlen sehr nahe überein.

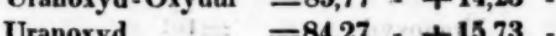
Arsvedson fand ihn = 3,53 und 3,54 Proc., Berzelius = 3,56 Proc., Marchand neuerlich = 3,57 und = 3,60 Proc.

Legt man die von Berzelius gefundene Zahl zum Grunde, so sind 2711,358 Th. Uranoxydul (bisheriges Atomgew. des Urans) mit 100 Th. Sauerstoff zu Oxyd-Oxydul verbunden. Jene sind also = 3U + 3O; und

da  $2711,358 - 300 = 2411,358$  und  $\frac{2411,358}{3} = 803,786$ ,  
so ist diese letztere Zahl wohl der möglichst genaue Werth für das Uranatom. Er liegt der von mir gefundenen Zahl 787,5 so nahe, dass die Differenzen in der procentischen Zusammensetzung der Uranverbindungen höchst unbedeutend werden. Dann ist die Zusammensetzung der Oxyde folgende:



oder:



Hier-

Hiernach besteht das Uranchlorür ( $\text{UCl}_4$ ) aus 64,49 Uran und 35,51 Chlor. Ich fand im Mittel von drei Versuchen 35,98 Chlor.

Wenn man Uranchlorür in einem Strom von Wasserstoff- oder Ammoniakgas erhitzt, so erhält man eine braune Substanz, welche entweder ein Subchlorür,  $\text{U}^2\text{Cl}$ , oder ein Gemisch von  $\text{UCl}_4$  mit metallischem Uran ist. Mit Wasser entwickelt sie Wasserstoffgas, indem sich Uranchlorür und Uranoxyd-Oxydul, letzteres vielleicht erst durch Oxydation des Oxyduls bilden. Alle diese Erscheinungen lassen sich nach der neuen Annahme für die Zusammensetzung der Uranoxyde genügend erklären.

Die Verbindung von Uranchlorür und Ammoniak, deren ich erwähnt habe, und welche 5,16 Proc. Ammoniak enthält, ist  $= \text{UCl}_4 + \text{NH}_3$ , wonach sie 5,42 Proc. von jenem enthalten müßte.

Das gleichfalls (S. 319) erwähnte Hydrat des Oxyd-Oxyduls, welches bei der Analyse 10,94 Proc. Wasser gegeben hat, ist  $= \text{UO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ , da ein solches enthalten muß:

Uranoxyd-Oxydul	89,28
Wasser	10,72
<hr/>	
100.	

#### Schwefelsaures Uranoxydul.

Versetzt man eine Auflösung von Uranchlorür mit Schwefelsäure und verdampft sie, oder löst man direct Uranoxydul in der concentrirten Säure auf, so erhält man das Salz in schönen scharf ausgebildeten dunkelgrünen Krystallen, welche, einer vorläufigen Bestimmung zufolge, achtseitige Prismen darstellen, gebildet aus einem rhombischen Prisma von  $118^\circ 38'$ , und den Abstumpfungen der beiderlei Seitenkanten desselben, von denen diejenige fast immer vorherrscht, welche der stumpfen Kante angehört. Die Endigung bildet eine vierflä-

chige Zuspitzung, anscheinend durch die Flächen eines sehr stumpfen Rhoënbenoctaëders gebildet, dessen schärfere Endkanten einen Winkel von  $167^{\circ} 14'$  bilden, während die stumpferen durch zwei schmale Flächen abgestumpft sind, die parallel der Combinationskanten eine Längenstreifung zeigen. Hiernach scheint das System ein 2- und 2gliedriges zu seyn.

Dieses Salz ist luftbeständig, löst sich aber im Wasser nicht ohne Zersetzung auf, indem sich dabei ein hellgrünes basisches Salz abscheidet. Durch einen Zusatz von Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure wird die Flüssigkeit klar, trübt sich indessen beim Erhitzen von Neuem, im Fall sie nicht eine zu grosse Menge Säure enthält. Concentrirtte Schwefelsäure scheidet das neutrale Salz aus seiner Auflösung in krystallinischer Form ab.

Beim Erhitzen verlieren seine Krystalle ihren Wassergehalt, jedoch nur sehr langsam, so daß selbst bei  $200^{\circ}$  noch  $\frac{1}{8}$  des Ganzen zurückgehalten wird. Noch unterhalb der Temperatur, bei welcher ein Platintiegel sichtlich zu glühen anfängt, entweicht schon etwas Schwefelsäure, und bei anhaltendem Glühen über der Lampe wird sie fast vollständig ausgetrieben.

Ueber die Zusammensetzung dieses Salzes wurden folgende Versuche angestellt:

I. 1,626 Grm., welche durch Erwärmen bis zu  $230^{\circ}$   $0,347 = 21,34$  Proc. am Gewicht verloren hatten, wurden mit Hülfe von Chlorwasserstoffsäure in Wasser aufgelöst. Durch Chlorbaryum fielen 1,354 schwefelsaurer Baryt, welcher durch einen Gehalt an Uranoxydul eine grünliche Farbe besaß, die sich durch Behandlung mit Säuren nur wenig verminderte, nieder.

Auch der durch Schwefelsäure aus dem Filtrat abgeschiedene überschüssige Baryt war uranhaltig. Das durch Ammoniak gefällte Uranoxydul, beim Zutritt der Luft geglüht, gab 0,783 Oxyd-Oxydul = 0,755 Uranoxydul.

II. 1,903 Grm., zuvor durch Stehen über Schwefelsäure von anhängender Feuchtigkeit befreit, wurden mit der dreifachen Menge kohlensauren Natrons zusammengeschmolzen. Mit Wasser ausgezogen, gab die Masse eine gelbliche Flüssigkeit, etwas Uranoxyd-Natron enthaltend, aus welcher nach dem Uebersättigen mittelst Chlorwasserstoffsaure durch Chlorbaryum 1,535 schwefelsaurer Baryt = 0,5276 Schwefelsäure gefällt wurden. Das Ungelöste, von braunschwarzer Farbe, wurde in Königswasser aufgelöst und mit Ammoniak gefällt, wobei sich 0,89 Uranoxyd-Oxydul ergaben, = 0,8583 Uranoxydul. Die Bestimmung der kleinen Menge Urans in der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit ward leider versäumt.

III. 1,347 Grm. verloren beim Erhitzen, ohne zu glühen, 0,355 = 26,35 Proc., und hatten dabei eine gelbe Farbe angenommen. Nach anhaltendem Glühen blieben 0,67 dunkel schwarzgrüner Rückstand, = 49,96 Proc., welcher in Königswasser aufgelöst und daraus das Oxyd durch Ammoniak gefunden wurde. Es gab 0,657 Oxyd-Oxydul = 0,6336 Uranoxydul.

Nach diesen Versuchen enthält das Salz:

	I.	II.	III.
Uranoxydul	46,44	45,10	47,04
Schwefelsäure	28,62	27,20	

Wenn man erwägt, dass der Urangehalt, besonders in I. und II. nothwendig etwas zu gering, der Schwefelsäuregehalt etwas zu gross seyn muss, so ist wohl kein Zweifel, dass das Salz ein neutrales mit 4 At. Wasser sey,  $\text{U S} + 4 \text{H}$ , da ein solches enthalten muss:

Uranoxydul	48,73
Schwefelsäure	27,02
Wasser	24,25
	100.

Basisch schwefelsaures Uranoxydul.

Die durch Einwirkung von Wasser auf das neutrale Salz entstehende Verbindung stellt einen hellgrünen, in Säuren auflöslichen Niederschlag dar, über dessen Zusammensetzung folgende Versuche Aufschluß geben:

I. 0,962 Grm., die über Schwefelsäure getrocknet worden, gaben bis  $220^{\circ}$   $0,094 = 9,77$  Proc. Wasser ab, während ein Theil bei dieser Temperatur sich noch nicht verflüchtigte. Der Rest wurde mit kohlensaurem Natron gechlüht und in der früheren Art weiter verfahren, wobei sich 0,5675 schwefelsaurer Baryt ergab,  $= 0,19506$  Schwefelsäure. Bei der Bestimmung des Urans ging ein Theil verloren, indem nur 0,657 Oxyd-Oxydul  $= 0,6336$  Uranoxydul  $= 65,86$  Proc. erhalten wurden.

II. 0,662 Grm. lieferten 0,385 schwefelsauren Baryt,  $= 0,13233$  Schwefelsäure, und 0,47 Uranoxyd-Oxydul,  $= 0,453268$  Uranoxydul.

Hiernach enthält das Salz:

	I.	II.	Berechnet.
Uranoxydul	—	68,47	2 At. 68,31
Schwefelsäure	20,28	19,99	1 - 18,94
Wasser			3 - 12,75
			100.

Es ist also  $\text{U}^2\ddot{\text{S}} + 3\ddot{\text{H}}$ .

Man erhält diese Verbindung auch durch Zusatz von wenig Ammoniak zur sauren Auflösung des neutralen Salzes; ein Ueberschuss des Alkalies schlägt Uranoxydhydrat nieder.

Von den bis jetzt untersuchten Uranoxydsalzen enthält das Folgende eine Berechnung nach dem nun angenommenen Atomgewicht des Urans und der Zusammensetzung seiner Oxyde.

*Kaliumuranchlorid*, von Berzelius untersucht. Es hatte 54,61 Proc. Oxyd-Oxydul gegeben.

	Gefunden.	$3\text{KCl} + \text{UO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$
Chlor	26,48	25,98
Kalium	14,43	14,38
Uran	46,84	47,17
	Sauerstoff	5,87
	Wasser	6,60
		100.

*Schwefelsaures Uranoxyd-Kali.* Wahrscheinlich gibt es mehrere Verbindungen zwischen beiden einfachen Salzen, in denen jedoch stets  $\text{US}$ , und nicht das neutrale Salz enthalten ist.

Die von Arfvedson analysirte Verbindung stimmt ziemlich gut mit  $3\text{KS} + 4\text{US}$  überein, war aber dennoch wohl ein Gemenge. Die beiden von Berzelius untersuchten Doppelsalze nähern sich  $\text{KS} + \text{US} + \text{H}$  und  $\text{KS} + \text{US} + 2\text{H}$ . Sie dürften eine neue Untersuchung erfordern.

*Oxalssaures Uranoxyd.* Die beiden Verbindungen, welche Berzelius beschrieben hat, haben eine einfache Zusammensetzung:

	I.		II.	
	Gefunden.	Berechnet.	Gefunden.	Berechnet.
Uranoxyd	68,52	70,74	79,64	78,38
Oxalsäure	16,73	16,75	12,44	12,38
Wasser	13,22	12,51	7,92	9,24
	98,47	100.	100.	100.



*Essigsäures Uranoxyd.* Péligot's Analyse gibt  $\text{UA} + 2\text{H}_2\text{O}$ ; denn er fand 67,3 Proc. Uranoxyd darin, während die Formel 68,78 Uranoxyd, 23,10 Essigsäure (= 10,94 Kohlenstoff) und 8,12 Wasser erfordert.

*Kohlensaures Uranoxyd-Ammoniak.* Die Analyse

von Delffs lässt den Ausdruck  $\ddot{\text{U}}\ddot{\text{C}} + 2\text{NH}^+\ddot{\text{C}} + \dot{\text{H}}$  zu.  
Denn er erfordert:

Uranoxyd	54,48
Ammoniak	12,25
Kohlensäure	23,63
Wasser	9,64
	<hr/>
	100.

Es wurden 54,5 Proc. Oxyd-Oxydul = 55,47 Oxyd erhalten.

*Uranit.* Die berechnete Zusammensetzung ist nach der Formel  $\text{R}^3\ddot{\text{P}} + 2\ddot{\text{U}}^3\ddot{\text{P}} + 24\dot{\text{H}}$  für:

	Kalk-Uranit.	Kupfer-Uranit.
Phosphorsäure	14,96	14,62
Uranoxyd	63,97	62,51
Kalkerde	5,97	Kupferoxyd 8,12
Wasser	15,10	14,75
	<hr/>	<hr/>
	100.	100.

*Salze, in denen das Uranoxyd die Säure ist.*

Die von Berzelius untersuchte *Kaliverbindung* entspricht der Formel  $\text{K}\ddot{\text{U}}^2$ , welche giebt:

Kali	13,39
Uranoxyd	86,61
	<hr/>
	100.

Den entsprechenden Ausdruck,  $\text{Ba}\ddot{\text{U}}^2$ , giebt das von B. gleichfalls untersuchte *Barytsalz*, welches hiernach 20,05 Baryt und 79,95 Uranoxyd enthält. Arfvedson's Verbindungen führen zu keiner einfachen Formel, wahrscheinlich weil es Gemenge waren.

Von den beiden von Arfvedson beschriebenen *Bleiverbindungen* ist die eine  $\text{Pb}^2\ddot{\text{U}}$  (Rechnung: 59,39 Bleioxyd, 40,61 Uranoxyd) die anderen dagegen wohl

gleichfalls ein Gemenge von Uranoxyd und Uranoxyd-Bleioxyd. Am nächsten kommt ihr der Ausdruck  $Pb\ddot{U}^4$  (15,45 Bleioxyd, 84,55 Uranoxyd).

## X. Elektrochemische Untersuchungen; von L. F. Schönbein.

### Erste Abtheilung.

#### Ueber die Volta'sche Polarisation fester und flüssiger Körper.

Schon vor einigen Jahren erwähnte ich in einer meiner Arbeiten über die sogenannte Polarisation fester und flüssiger Leiter der Thatsache, dass Wasser, durch welches der Strom einer Säule gegangen, nur dann polarisiert erscheine, wenn dasselbe durch Platin zur Kette geschlossen werde<sup>1)</sup>). In neuester Zeit habe ich diese interessante Erscheinung zum Gegenstande weiterer Untersuchungen gemacht, und bin hiebei zu einigen Ergebnissen gelangt, welche mir der Mittheilung nicht ganz unwert zu seyn scheinen.

Um möglichst zuverlässige Resultate zu erhalten und alle störenden Einflüsse auszuschliessen, bediente ich mich bei meinen Versuchen des destillirten Wassers, das einen Grad chemischer Reinheit hatte, wie derselbe nur immer erreichbar ist. Das Galvanometer, das ich zu meinen Strombeobachtungen benutzte, hatte 2000 Drahtwindungen, und war somit schon für sehr schwache hydroelektrische Ströme empfindlich. Die gebrauchten Elektroden hatten zwei Zoll Länge, fünf Linien Breite, wurden immer vor Anstellung des Versuches mit grösster Sorgfalt gereinigt, und nie trocken, sondern immer mit chemisch reinem Wasser benetzt, in die zu untersuchende Flüssigkeit eingetaucht.

1) Ann. Bd. XXXXVI S. 109, und Bd. XXXXVII S. 101.

Zwei kleine, mit Wasser gefüllte Glasgefäße, deren flüssiger Inhalt durch eine thierische Membran von einander geschieden war, wurden einige Secunden lang mit den Polen einer kräftigen Säule in leitende Verbindung gesetzt, unter welchen Umständen eine schwache, aber doch noch wahrnehmbare Wasserzersetzung eintrat. Wurden hierauf Goldstreifen in die Flüssigkeiten beider Gefäße getaucht, und brachte man jene in Verbindung mit dem Galvanometer, so zeigte bei wenigstens funfzig Versuchen die Magnetnadel dieses Instrumentes auch nicht die geringste Ablenkung. Ein gleich negatives Resultat ergab sich auch, wenn, anstatt des Goldes, Silber- oder Kupferstreifen in Anwendung gebracht wurden. Tauchte man dagegen in die fraglichen Flüssigkeiten Platinstreifen ein, so trat ein sehr merklicher Strom auf, von einer Richtung entgegengesetzt derjenigen, in welcher der Strom der Säule durch das Wasser der beiden Gefäße gegangen war. Es verhielt sich somit der Theil des Wassers, welcher mit dem positiven Pol der Säule in Berührung gestanden hatte, negativ gegen den Theil des Wassers, in welches der negative Pol eingetaucht gewesen. Stellte ich in dasjenige Glas, dessen Flüssigkeit mit dem positiven Pol der Säule communicirt hatte, einen Platinstreifen, in das andere Gefäß einen Goldstreifen, so vermochte eine derartige Vorrichtung, mit dem Galvanometer verbunden, die Magnetnadel auf keine merkliche Weise abzulenken. Verwechselte ich aber diese Streifen, so erhielt ich sofort einen Strom von einer Richtung, übereinstimmend mit derjenigen, welche die mit zwei Platinstreifen erhaltene Strömung zeigte.

Hatte die Elektrolyse des Wassers in den Gefäßen einige Zeit gedauert und in ziemlich merklichem Grade stattgefunden, so entstand ein secundärer Strom von der angegebenen Richtung, selbst in dem Falle, wo in das mit dem positiven Pol in Verbindung gestandene Gefäß, anstatt eines Goldstreifens, einer von Silber oder Kupfer

oder selbst von Eisen gebracht wurde, während in dem anderen Gefäß ein Platinstreifen stand.

Dieses Resultat muss um so auffallender erscheinen, als selbst in destillirtem Wasser das Silber, Kupfer und Eisen positiv gegen das Platin sich verhalten.

Es lag mir nun zunächst daran auszumitteln: ob der Sitz des beobachteten secundären Stromes nur in dem Theile des Wassers liege, welcher mit dem negativen Theile der Säule communicirt hatte, oder ob vielleicht auch das Wasser des anderen Gefäßes, in welchem der positive Pol gestanden, zu dem fraglichen Stromphänomen etwas beitrage.

Zu diesem Behufe wurden die beiden Gefäße von einander getrennt, nachdem der Strom der Säule einige Zeit durch ihren flüssigen Inhalt gegangen war, und stellte man das Gefäß, in welchem während der Elektrolyse Wasserstoff sich entbunden hatte, in ein Glas, das gewöhnliches chemisch reines Wasser enthielt. Es ist kaum nöthig zu sagen, dass beide Flüssigkeiten auch wieder durch ein Membran von einander getrennt waren. Bei Verbindung dieser letzteren mit dem Galvanometer erhielt ich vollkommen dieselben Resultate, welche mir früher die ungetrennten Gefäße geliefert hatten. Es verhielt sich nämlich die mit dem negativen Pole verbunden gewesene Flüssigkeit positiv gegen das gewöhnliche chemisch reine Wasser, falls ich in jene einen Platinstreifen eintauchte; in Volta'scher Hinsicht aber gänzlich indifferent, wenn andere Metalle an die Stelle des Platins gesetzt wurden.

Brachte man den Theil der Flüssigkeit, welcher mit dem positiven Pol der Säule in Berührung gestanden hatte, in leitende Verbindung (vermittelst einer Membran) mit gewöhnlich chemisch reinem Wasser, so lieferten weder Platin-, noch Gold-, noch Silber- oder Kupferstreifen einen Strom.

Diese Thatsachen scheinen nun zu dem Schlusse zu

berechtigen, dass nur dasjenige Wasser, welches mit dem negativen Pol communicirt hat, den Grund der secundären Stromerscheinung enthält; der Theil des Wassers aber, in welchem der positive Pol getaucht, nichts zu dem fraglichen Phänomen beiträgt.

Vermuthend, dass bei dieser Stromerscheinung der durch die Elektrolyse entbundene Wasserstoff die Hauptrolle spiele, schüttelte ich chemisch reines Wasser mit Wasserstoffgas, das auf chemischem Wege dargestellt worden war, und combinierte Volta'sch diese Lösung mit reinem Wasser. Verband ich nun beide Flüssigkeiten vermittelst Platinstreifen mit dem Galvanometer, so trat eine starke Ablenkung der Nadel im Sinne der Wasserstofflösung ein, d. h. letztere war positiv gegen das gewöhnliche Wasser. Ließ ich einen Platinstreifen in besagter Lösung stehen, und brachte ich in das reine Wasser einen Streifen von Gold oder von Silber, oder von Kupfer oder Eisen, so ging auch unter diesen Umständen noch ein Strom vom wasserstoffhaltigen zum reinen Wasser, wobei es sich jedoch von selbst versteht, dass bei Anwendung von Gold- oder Silberstreifen ein stärkerer Strom erhalten wurde, als der war, welchen Kupfer- oder Eisenstreifen lieferten.

Setzte man die letzt erwähnten Flüssigkeiten durch gleichartige Metallstreifen, - z. B. durch goldene, silberne, kupferne, in leitende Verbindung mit dem Galvanometer, so wurde dieses nicht merklich afficirt.

Da aus den voranstehenden Angaben erhell't, dass Wasser, welches in Verbindung mit dem negativen Pole einer Säule gestanden, in Volta'scher Hinsicht genau so sich verhält, wie eine künstlich gemachte Wasserstofflösung, so dürste auch wohl gefolgert werden, dass in beiden Flüssigkeiten es der Wasserstoff sey, welcher die nächste Ursache der in Rede stehenden Stromerscheinung enthält.

Wenn es nun scheint, als ob die Berührung zwi-

schen einer Wasserstofflösung und gewöhnlichem Wasser eine elektrische Spannung zur Folge habe, d. h. als ob jene Lösung positiv, das bloße Wasser negativ werde bei ihrem Contact, so lässt sich aus einigen der angeführten Thatsachen deutlich abnehmen, dass dem doch nicht so sey.

Würden nämlich beide Flüssigkeiten es vermögen, für sich allein schon in entgegengesetzte elektrische Zustände zu treten, so müssten jene nothwendig einen Strom liefern, mit welchem Metalle man sie auch zur Kette schlösse. Nach den vorhin erwähnten Erfahrungen entsteht aber bei Anwendung von Gold, Silber, Kupfer etc. als Schließungsmittel kein Strom; was zeigt, dass die Wasserstofflösung und Wasser keinerlei Art von elektromotorischer Wirkung auf einander ausüben.

Um mit den erwähnten Flüssigkeiten Ströme zu erhalten, ist es eine unerlässliche Bedingung, dass Platin in die Wasserstofflösung eintauche; woraus erhellt, dass dieses Metall, der Wasserstoff und das Wasser in einer eigenthümlichen, ausnahmsweiseen Volta'schen Beziehung zu einander stehen, und Platin in dieser Hinsicht von Gold, Silber, Kupfer, Eisen und wahrscheinlich von allen übrigen metallischen Körpern sich unterscheidet. Ob einige der sogenannten Platinmetalle, z. B. das Iridium, unter den oben erwähnten Umständen ähnlich dem Platin wirken, habe ich noch nicht ausgemittelt, vom Palladium jedoch weiß ich, dass es sich wie Gold, Silber etc. verhält.

Von der Ansicht ausgehend, dass der in hydro-elektrischen Ketten auftretende Strom nicht aus dem blossem Contact heterogener Materien, unabhängig von Stossveränderung, sondern aus einer chemischen Thätigkeit entspringe, kann ich auch nicht umhin, den durch Platin, Wasserstoff und Wasser erzeugten Strom von einer chemischen Ursache abzuleiten.

Aber welche chemische Thätigkeit soll denn wohl

stattfinden, wenn die drei letztgenannten Materien in gegenseitiger Berührung stehen? Der dermalige Stand des chemischen Wissens lässt uns in der That nicht einsehen, welche Art von Wechselwirkung unter den angegebenen Umständen Platz greifen sollte, und wir müssen sagen, dass die erwähnten Stoffe völlig unwirksam in chemischer Beziehung zu einander sich verhalten.

Man könnte vielleicht aber annehmen, dass die kleine Menge des im Wasser gelösten Sauerstoffs unter dem Einflus des Platins mit dem Wasserstoff, der in der gleichen Flüssigkeit enthalten ist, zu Wasser sich vereinigt und dass in dieser chemischen Thätigkeit die Quelle des beobachteten Stromes läge. Ich selbst hegte früher diese Meinung, bin aber davon aus mehr als einem Grunde zurückgekommen.

Mir ist keine einzige Thatsache bekannt, welche den Beweis lieferte, dass in Folge der Vereinigung freien Sauerstoffs mit freiem Wasserstoff, oder irgend eines isolirten Elementes mit einem andern isolirten einfachen Stoff eine Volta'sche Strömung einträte. Und dann machen es die Untersuchungen Faraday's und diejenigen einiger anderen Physiker im hohen Grade wahrscheinlich, dass in den sogenannten hydro-elektrischen Ketten nur dann ein Volta'scher Strom entsteht, wenn in denselben ein elektrolytischer Körper eine chemische Zersetzung erleidet, wenn also z. B. das Wasser seinen Sauerstoff oder die Salzsäure ihr Chlor an ein Metall der Kette abtritt.

Mag dem aber seyn wie ihm wolle, so liegt eine Thatsache vor, die auf das Ueberzeugendste darthut, dass in dem vorliegenden Falle der beobachtete Strom seinen Ursprung nicht in einer directen Oxydation des Wasserstoffs nimmt. Kocht man nämlich das Wasser, ehe man in ihm Wasserstoffgas auflöst, sorgfältigst aus, und entfernt man ebenfalls vor dem Versuche alle Luft von den Platinstreifen; ist also weder in der Wasserstofflösung,

noch an den Platinelektroden freier Sauerstoff vorhanden, so geht nichts destoweniger von der letztgenannten Flüssigkeit zum reinen Wasser ein Strom, dessen Stärke um Nichts vermehrt wird, wenn man auch in die Wasserstofflösung atmosphärische Luft oder reines Sauerstoffgas einführt. Da die An- oder Abwesenheit von Sauerstoff in der besagten Wasserstofflösung keinen Einfluss auf das erhaltene Resultat ausübt, so sind wir wohl auch berechtigt zu schließen, dass der auftretende Strom seine Entstehung nicht der Verbindung des Wasserstoffs mit freiem Sauerstoff verdankt.

Sollte vielleicht die in Rede stehende Stromerscheinung aber doch nicht in irgend einem Zusammenhange stehen mit dem so merkwürdigen Vermögen des Platins: schon bei gewöhnlicher Temperatur die Affinität zwischen Sauerstoff und Wasserstoff zu erregen und deren chemische Verbindung einzuleiten?

Die Chemiker haben uns bis jetzt nur zwei Verbindungen kennen gelehrt: das Wasserstoffsuperoxyd und das Wasser. Es ist nun aber nichts weniger als eine chemische Unmöglichkeit, dass es auch noch andere Oxydationsstufen gebe, und namentlich auch eine solche, in der sich weniger Sauerstoff als im Wasser finde, also ein sogenanntes Wasserstoffsuboxyd. Es wäre ferner möglich, dass der im Wasser gelöste Wasserstoff durch die Anwesenheit des Platins bestimmt würde, mit einem Theile jener Flüssigkeit sich zu verbinden und damit ein Suboxyd zu bilden.

Wenn es nun eine bekannte Thatsache ist, dass in der Regel das Suboxyd eines Radicals zu einer höheren Oxydationsstufe des letzteren positiv sich verhält, so kann die Vermuthung nicht sehr gewagt genannt werden, dass auch das vermutete Wasserstoffsuboxyd zum Wasser in der genannten Volta'schen Beziehung stehe.

Nehmen wir aber an: das Platin, in Folge seiner eigenthümlichen Wirkung auf den Wasserstoff, bewerk-

stellige in dem Wasser, welches jenes Element gelöst enthält, die Bildung eines solchen Suboxyds, so würde sich die oben besprochene Stromerscheinung ganz einfach aus dieser Hypothese erklären, und würden wir durch letztere namentlich auch die Thatsache begreifen, dass Gold, Silber und Kupfer in der erwähnten Wasserstoffkette keinen Strom zu verursachen im Stande sind, weil eben diesen Metallen das (katalytische) Vermögen abgeht, aus Wasserstoff und Wasser ein Suboxyd zu erzeugen.

Ich kann nicht umhin, an diesem Orte eine Thatsache zu besprechen, welche nach meinem Erachten einen Zusammenhang mit dem eben jetzt in Rede stehenden Gegenstand zu haben scheint. Gold, Silber und Kupfer zeigen, nachdem sie in reinem Wasser als negative Elektroden gedient haben, positive Polarität. Die Ursache dieses Zustandes kann nun wohl nicht in einer an diesen Metallen haftenden Wasserstoffsicht liegen; denn wenn dieselben in eine Atmosphäre von Wasserstoffgas gehalten oder auf irgend eine andere Weise mit diesem Elemente in Berührung gesetzt werden, so verändern sie unter solchen Umständen ihren natürlichen Charakter durchaus nicht, während, wie dies meine früheren Versuche gezeigt haben, das Platin unter diesen Verhältnissen beinahe augenblicklich die positive Polarität erlangt.

Wenn nun aber der Wasserstoff das Gold, Silber und Kupfer nicht positiv zu polarisiren vermag, wie kommt es denn, dass diese Metalle als negative Elektroden bei der Elektrolyse des reinen Wassers dennoch positiv werden? Letztere Substanz kann bei ihrer Zerlegung anscheinend nichts anderes am negativen Pole absetzen als Wasserstoff, und da dieses Element keinen Volta'schen Einfluss auf die genannten Metalle ausübt, sollte denn der bloße Durchgang des Stromes durch dieselben verändernd auf ihren elektromotorischen Charakter einwirken?

Dafs dem nicht so ist, habe ich früher durch Versuche nachgewiesen, erhellt aber schon aus dem einfachen Umstände, dass Platin, wie Gold, Silber und Kupfer als negative Elektroden nur dann positive Polarität erlangen, wenn sie in eine elektrolytische Flüssigkeit ein-tauchen. Es muß also diese Polarität von irgend einer auf die negative Elektrode abgelagerten Materie her-rühren.

Es ist eine wohl bekannte Sache, daß bei der Elektrolyse häufig secundäre chemische Producte sich bilden, und es sind in der That die meisten Verbindungen, welche der sinnreiche Becquerel auf Volta'schem Wege dargestellt hat, derartige Erzeugnisse. Ich halte es so-gar für sehr wahrscheinlich, daß bei jeder Elektrolyse solche secundäre Producte entstehen.

Indem nun das reine Wasser durch einen Strom zerlegt wird und Wasserstoff an der negativen Elektrode austritt, könnte es gar wohl geschehen, daß ein Theil dieses Elementes mit Wasser zu Wasserstoffsuboxyd sich verbände, ganz in derselben Weise, wie z. B. der am positiven Pole ausgeschiedene Sauerstoff mit dem Oxyd eines in der Zersetzungszelle vorhandenen Bleisalzes zu Hyperoxyd sich verbindet.

Da der Wasserstoff im Augenblick, wo er den Sauer-stoff des Wassers verläßt, im nascirenden Zustande sich befindet, so ist er auch in dieser Beschaffenheit fähig, chemische Verbindungen einzugeben, in welche derselbe als gasförmiger Körper nicht einzutreten vermöchte. Neh-men wir nun an, daß bei der Elektrolyse des Wassers auf der negativen Elektrode Wasserstoffsuboxyd sich bilde, so wird es begreiflich, warum Gold, Silber und Kupfer, als negative Pole in Wasser functionirend, eben so gut positiv polar werden als das Platin.

Vorausgesetzt es entstehe wirklich unter den ange-führten Umständen ein solches Suboxyd, so fragt es sich, welche chemische Wirkung dasselbe auf reines Was-

ser ausübe, um mit diesem einen Strom erzeugen zu können.

In dem Augustheft des *Philosophical Magazine* von 1839 habe ich mich umständlich über eine Kette ausgesprochen, in welcher die elektromotorischen Elemente reines Wasser und Blei- oder irgend ein anderes Metall-superoxyd sind, Substanzen also, welche nach der Annahme der Chemiker für sich allein durchaus nicht auf einander zu wirken vermögen, und dennoch, wenn zur Kette geschlossen, einen Strom erregen <sup>1)</sup>). Da eine Kette aus Wasser und Wasserstoffsuboxyd gebildet genau entgegengesetzt wäre derjenigen, welche aus Wasser und Bleihyperoxid besteht, so beziehe ich mich hier auf die fragliche Abhandlung, und bemerke nur noch, dass nach meinem Dafürhalten ein Theil des im Suboxyde enthaltenen Wasserstoffs dieselbe Beziehung zum Sauerstoff des reinen Wassers hat, in welcher ein Theil des im Bleihyperoxid enthaltenen Sauerstoffs zum Wasserstoff des gewöhnlichen Wassers steht.

Es ist weiter oben bemerkt worden, dass Wasser, welches mit dem positiven Pol einer Säule in Berührung gestanden, in welchem also Sauerstoff entbunden worden ist, gegen gewöhnliches Wasser in Volta'scher Hinsicht vollkommen indifferent sich verhalte, und dies selbst in diesem Falle, wo beide Flüssigkeiten durch Platin zur Kette geschlossen werden.

Nach meinen Erfahrungen sind aber Platin und Gold, nachdem sie im reinsten Wasser als positive Elektroden gedient haben, in einem auffallenden Grade negativ polar gegen gewöhnliches Gold und Platin. Worin hat nun dieser Zustand der fraglichen Metalle seinen Grund? Matteucci giebt zwar an, dass Platin, welches einige Zeit in einer Atmosphäre von Sauerstoffgas sich befunden habe, eine negative Polarität zeige; mir ist es aber noch nicht gelungen, ein solches Verhalten zu beobachten, obgleich ich schon oft das letztgenannte Metall, wie

1) Vergl. Ann. Bd. XXXIII S. 89.

auch das Gold in chemisch reinen Sauerstoff brachte. Ich kann daher wohl kaum die negative Polarität, welche die erwähnten Metalle als positive Elektroden in reinem Wasser erlangen, jenem Elemente zuschreiben, und muss die Ursache des fraglichen Zustandes in einer andern Materie suchen.

Es könnte sich nun allerdings als secundäres Product auf den Pol während der Elektrolyse des Wassers etwas Wasserstoffsuperoxyd bilden, indem nämlich ein Theil des an jenem Pole freiwerdenden Sauerstoffs mit dem ihn umgebenden Wasser in Verbindung trate. Wie aber Becquerel schon gezeigt hat, verhält sich das genannte Hyperoxyd zum Wasser abnorm, d. h. nicht negativ, wie diess die Mehrzahl der Hyperoxyde thut, sondern positiv. Einige Versuche, die ich selbst mit dem oxydirten Wasser angestellt, haben mir die Angaben des französischen Physikers vollkommen bestätigt, und es kann somit das Wasserstoffsuperoxyd nicht wohl die Ursache der beobachteten negativen Polarität der positiven Gold- und Platinelektroden seyn.

Da die Chemiker annehmen, dass Gold und Platin direct nicht oxydirbar seyen, und der an ihnen während der Elektrolyse des Wassers an ihnen ausgeschiedene Sauerstoff nicht einmal spurenweise mit denselben sich verbinde, so würde bei Voraussetzung der Richtigkeit dieser Annahme, die in Rede stehende Polarität auch nicht von den Oxyden dieser Metalle abgeleitet werden dürfen. De la Rive ist allerdings anderer Meinung, und behauptet geradezu, dass Gold und Platin, als positive Pole einer Stüle dienend, sich zu oxydiren vermöchten. Wir werden weiter unten die Angaben des verdienten Genfer Physikers genauer prüfen, und hier nur bemerken, dass wir bis jetzt noch nicht dessen Ansicht theilen können.

In der Abhandlung über den elektrischen Geruch, die ich vor einiger Zeit der Academie in München vor-

legte<sup>1)</sup> wurde gezeigt, dass während der Elektrolyse des Wassers am positiven Pole eine gasförmige Substanz sich entbinde, welche das Vermögen besitzt im Gold und im Platin augenblicklich eine starke negative Polarität hervorzurufen, ganz in derselben Weise, wie dies Chlor und Brom zu thun im Stande sind.

Von welcher chemischen Natur nun auch jene reichende Materie seyn mag, so scheint mir kaum ein Zweifel darüber obzuwalten, dass sie es eben ist, welche das außerordentliche elektromotorische Vermögen dem Gold und Platin erteilt, während diese Metalle als negative Elektroden innerhalb des Wassers functioniren.

Ehe ich den Gegenstand der Volta'schen Polarisation verlasse, kann ich nicht umhin, noch auf einen merkwürdigen Unterschied aufmerksam zu machen, welcher zwischen sauerstoffhaltigen und halogenhaltigen Elektrolyten stattfindet.

Lässt man durch zwei Gefässe, welche z. B. mit Chlor- oder Bromwasserstoffsäure gefüllt sind und durch eine thierische Membran unter einander in leitender Verbindung stehen, auch nur einen Augenblick den Strom einer Säule gehen, so werden dieselben, wie ich dies schon anderwärts bemerkt habe, einen secundären Strom liefern, d. h. sich polarisiert zeigen, mit welchen Metallen sie auch zur Kette geschlossen werden mögen. Trennt man die besagten Gefässe, nachdem sie längere oder kürzere Zeit mit der Säule in Verbindung gestanden, von einander ab, und bringt dasjenige derselben, welches mit dem positiven Pol communicirt hatte, in Volto'sche Combination (vermittelst einer thierischen Membran) mit gewöhnlicher Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure, so erhält man beim Schliessen einer so beschaffenen Kette einen Strom, der von der gewöhnlichen Salzsäure zu der andern Flüssigkeit geht. Ob Platin, ob Gold, Silber oder Kupfer benutzt wird, um besagte Flüssigkeiten mit dem Galvanometer zu verbinden, ist gleichgültig; man er-

1) S. Annal. Bd. L S. 616.

hält immer das gleiche Stromresultat. Wird das Gefäß, in welchem der negative Pol gestanden hatte, mit gewöhnlicher Salzsäure Volta'sch verbunden, so erhält man von dieser Kette nur in dem Falle einen Strom, wo dieselbe durch Platin geschlossen wird, und dieser secundäre Strom geht von der mit dem negativen Pol in Verbindung gestandenen Salzsäure zu der gewöhnlichen Salzsäure. Es ist jene gegen diese positiv.

Aus den zuletzt angeführten Thatsachen erheilt, dass der Zustand, welchen ein Strom in reinem Wasser oder in einer wässrigen Lösung eines Oxylektrolyten hervorruft, verschieden ist von demjenigen Zustand, in welchen die Salzsäure oder die wässrige Lösung eines halogenhaltigen elektrolytischen Körpers durch einen Strom versetzt wird. In der ersten Art von Flüssigkeiten trägt nur derjenige Theil zur Erzeugung des secundären Stromes bei, welcher mit dem negativen Pole der Säule communicirt hat; während bei der zweiten Art von Elektrolyten auch der Theil derselben noch elektromotorisch wirkt, der mit dem positiven Pol in Berührung gestanden.

Wie ich mich durch eine grosse Anzahl von Versuchen überzeugt habe, liegen die hervorgehobenen Verschiedenheiten des Verhaltens beider Arten von Flüssigkeiten einzig und allein in dem Umstände begründet, dass Chlor und Brom gegen gewöhnliches Wasser in einem ausgezeichneten Grade negativ sich verhalten und diese Elemente am positiven Pole auftreten, wenn die elektrolytische Zersetzungsfähigkeit Chlor-, Brom- oder Fluorwasserstoffsaure oder die wässrige Lösung eines Haloid-salzes ist.

Haben wir es mit reinem Wasser oder mit der wässrigen Lösung einer Sauerstoffsäure zu thun, so erscheint an dem positiven Pole nur Sauerstoff, und dieser verhält sich gegen Wasser in Volta'scher Hinsicht völlig indifferent. Es kann daher auch eine wässrige Lösung desselben mit reinem Wasser keine wirksame Kette bilden.

Nun entwickelt sich aber, wie dies in meiner Abhandlung über den elektrischen Geruch angegeben ist, an der positiven Elektrode während der Elektrolyse des Wassers außer dem Sauerstoffe noch eine gasförmige Materie (das Ozon) welche in ihren elektromotorischen Eigenschaften die größte Ähnlichkeit mit den Salzbildnern besitzt, d. h. welche nach der Sprache der Elektrochemiker eminent elektro-negativ ist. Wie kommt es nun, dass das reine Wasser, welches mit dem positiven Pol einer Säule in Berührung gestanden hat, nicht negativ polarisiert wird, wie dies mit der Salzsäure unter den gleichen Umständen der Fall ist? Es sollte jene Flüssigkeit freies Ozon enthalten, wie die letztgenannte Säure freies Chlor enthält, und also auch gegen gewöhnliches Wasser negativ sich verhalten. Hierauf ist zu sagen, dass das riechende elektro negative Prinzip in äußerst geringer Menge im Wasser vorhanden, und in freiem Zustande in dieser Flüssigkeit schwerer löslich ist, als es Chlor und Brom z. B. sind. Es kann daher der Theil des Wassers, in welchen die negative Elektrode getaucht hat, auch nur sehr schwache Spuren der fraglichen Materie aufgelöst enthalten, und somit nur äußerst schwach elektromotorisch wirken.

Dass die gegebene Erklärung die richtige seyn dürfte, scheint aus folgendem Unstände zu erhellen. Wird in eine verhältnissmässig grosse Flasche, gefüllt mit dem am positiven Pole sich entwickelnden riechenden Prinzip, eine kleine Menge reinen Wassers gegossen und dieses längere Zeit mit dem Inhalte des Gefäßes geschüttelt, so erhält man eine Flüssigkeit, die sich gegen reines Wasser gerade so in Volta'scher Hinsicht verhält, wie eine wässrige Chlorlösung gegen Wasser. Da nun eine wässrige Sauerstofflösung gegen reines Wasser Volta'sch indifferent ist, so kann jene Lösung ihren elektromotorischen Charakter einzlig dem in ihr aufgelösten elektro-negativen Prinzip (dem Ozon) verdanken, und besitzt sie ein merk-

liches elektromotorisches Vermögen deshalb, weil unter den angeführten Umständen das Wasser so viel Ozon aufnimmt, als es nur immer aufnehmen kann. Ich muss indessen bemerken, dass reines Wasser, wie lange man es auch mit der riechenden gasförmigen Materie schütteln mag, doch immer nur eine schwache negative Polarität erlangt.

Fassen wir nun das bisher Besprochene kurz zusammen, so können wir es in folgenden Sätzen aussprechen:

1) Eine Wasserstofflösung bildet mit reinem Wasser nur dann eine wirksame Kette, wenn dieselbe mit Platin geschlossen wird. Mit andern Metallen, z. B. mit Gold, Silber Kupfer, Eisen etc. liefert sie keinen Strom.

2) Reines Wasser oder mit einer Sauerstoffsäure versetztes Wasser, durch welches der Strom einer Säule gegangen, erscheint nur dann polarisiert oder liefert einen secundären Strom, wenn die beiden Portionen dieser Flüssigkeit, welche mit den Polen in Berührung gestanden, durch Platin leitend verbunden werden. Mit andern Metallen erhält man keinen Strom.

3) In dem letzteren Falle trägt nur derjenige Theil der elektrolytischen Flüssigkeit zur Stromerregung bei, welcher mit dem negativen Pol communicirt hat.

4) Unter den angeführten Umständen geht der Strom von der Wasserstofflösung zum reinen Wasser, von dem Theil der Flüssigkeit, in welchen die negative Elektrode getaucht hat, zu demjenigen, in welchem die positive Elektrode gestanden.

5) Der fragliche Strom hat seinen Grund wahrscheinlich in Wasserstoffsuboxyd, welches sich aus Wasser und Wasserstoff unter dem Einfluss des Platins bildet.

6) Die negativen Metallelektroden, welche in die genannten oxyelektrolytischen Flüssigkeiten eingetaucht haben, verdanken den unter diesen Umständen erlangten positiven polaren Zustand wahrscheinlich einer sie umgebenden Hülle von Wasserstoffsuboxyd.

- 7) Die negative Polarität, welche die positiven Elektroden (Gold und Platin) in den gleichen Flüssigkeiten erlangen, scheint von einer Hülle Ozones herzurühren.
- 8) Die negative Polarität, welche ein Strom in Salzsäure, Bromwasserstoffsäure oder in der wässrigen Lösung irgend eines halogenhaltigen Elektrolyten hervorruft, röhrt von freigewordenem Chlor, Brom, oder irgend einem andern Salzbildner her.
- 9) Die negative Polarität, welche Gold oder Platin als positiver Pol in den elektrolytischen Flüssigkeiten der letzteren genannten Art annimmt, hat ihren Grund ebenfalls in einer Hülle von freiem Chlor, Brom oder irgend einem Salzbildner.

(Schluss im nächsten Heft.)

## XI. Ueber einen Versuch des Hrn. Daniell und die daraus gezogene Folgerung; von J. C. Poggendorff.

(Mit einigen Zusätzen aus dem Monatsbericht der Academie, Maistück.)

Der Versuch, auf den ich für eine Weile die Aufmerksamkeit zu lenken wünsche, ist von Hrn. Daniell im Laufe seiner schönen Untersuchung über die Elektrolyse secundärer Verbindungen angestellt worden, hat übrigens weiter keinen Zusammenhang mit derselben<sup>1)</sup>. Zum Behufe dieser Untersuchung hatte Hr. D. eine nach seinem Prinzip construirte Batterie von zehn Zellen benutzt. Da kam er auf den Gedanken aus drei derselben die amalgamirten Zinkstäbe fortzunehmen und durch amalgamierte Zinnstäbe zu ersetzen. Er maafs die Stromstärke

1) Man wird diese Untersuchung in dem baldigst erscheinenden vierten Ergänzungsteil, S. 363 und 390 mitgetheilt finden. P.

der Batterie durch ein eingeschaltetes Voltameter, und erhielt 25 Kubzoll Knallgas in einer Stunde. Jetzt entfernte er die mit Zinnstäben versehenen Zellen, und verband das Voltameter bloß mit den rückständigen sieben Zinn-Kupfer-Zellen. Zu seiner Verwunderung war nun der Strom über sieben Male stärker; denn jetzt bekam er die genannte Gasmenge innerhalb acht Minuten.

Dann setzt er hinzu: Ich kann nicht umbin zu bemerken, daß dies ein Resultat ist, welches die Anhänger der Contacttheorie schwerlich mit ihren Grundsätzen zu vereinigen wissen werden. Nach ihren Ansichten ist die elektromotorische Kraft von Zinn-Kupfer sehr wenig, wenn überhaupt, kleiner als die von Zink-Kupfer; überdies ist der Widerstand aller Theile der Batterie derselbe, und dennoch hätte der Zusatz einiger Zinn-Kupfer-Zellen keine Verstärkung, sondern eine fast gänzliche Vernichtung des Stroms zur Folge.

Ich weiß nicht, woher Hr. D. die Kenntniß hat, daß die elektromotorische Kraft von Zinn-Kupfer fast eben so groß sey als die von Zink-Kupfer. Er gibt darüber keinen Beweis. Auch sehe ich nicht ein, warum, wenn dies der Fall wäre, daraus bloß ein Einwand gegen die Contacttheorie hervorgeinge; ich sollte meinen, die chemische Theorie hätte dabei mit gleicher, wenn nicht grösserer Schwierigkeit zu kämpfen, denn Zinn ist doch in verdünnter Schwefelsäure minder leicht oxydierbar als Zink, und misstet also auch nach dieser Theorie weniger Elektricität liefern als letzteres Metall. Überdies hat uns Hr. D. keine Erklärung des Versuchs im Sinne der von ihm vertheidigten Theorie geliefert; dieser steht also noch als Paradoxon da.

Meiner Ansicht nach hat der erwähnte Versuch für die Frage über den Ursprung der Volta'schen Elektricität gar keine Bedeutung; aber er ist in anderer Hinsicht interessant. Einmal nämlich gehört der Fall zu denen, die eine wirkliche Messung erlauben, und dann ist es

eben dadurch möglich, die Uebereinstimmung desselben mit der wahren Theorie des Voltaismus zu prüfen, d. h. mit derjenigen, welche nicht die Herkunft der elektrischen Ströme, sondern die Gesetze derselben zum Gegenstande hat. Eine Wiederholung und Prüfung des Daniell'schen Versuchs in diesem Sinne schien mir daher nicht ohne Nutzen zu seyn.

Demgemäß construirte ich Ketten zweierlei Art, die einen aus Kupfer und *amalgamirtem Zink*, die anderen Kupfer und *amalgamirtem Zinn*, beide mit ihrem Kupfer in gesättigter Kopfervitriol-Lösung, mit ihrem positiven Metall in verdünnter Schwefelsäure, die 0,1 ihres Gewichts an concentrirter Säure enthielt und von der andern Flüssigkeit durch ein poröses Thongefäß getrennt war. Diese Ketten, deren Platten, beiläufig gesagt, 1 Zoll breit,  $2\frac{1}{2}$  Zoll tief eingetaucht und  $\frac{1}{4}$  Zoll auseinander waren, wurden einzeln und zur Säule combiniert auf ihre Elemente untersucht, um zu sehen 1) welchen Werth die elektromotorische Kraft einer jeden habe, und 2) ob das Gesetz der Säule, demgemäß die elektromotorische Kraft und der Widerstand dieser respective gleich seyn muss der Summe der elektromotorischen Kräfte und der der Widerstände der sie zusammensetzenden Ketten, sich auch für den vorliegenden Fall bewähren würde.

Unter mehrnen, nach solchem Plane gemachten Versuchen mögen hier folgende drei eine Stelle finden:

	Auferwe-	Stromstärke.	Wesentl.	Elektro-
	sentl. Vi-		Vider-	motor.
	derstand.		stand.	Kraft.
<b>Erster Versuch.</b>				
<b>Eine Zinn-Kupfer-Kette.</b>				
	26,27	$\sin 8^\circ 51'$	21,80	7,40
	36,27	$\sin 7 19$		
<b>Eine Zink-Kupfer-Kette I.</b>				
	26,27	$\sin 18^\circ 58'$	13,25	12,84
	36,27	$\sin 15 2$		
<b>Säule daraus, Theorie</b>				
<b>Erfahrung</b>				
	26,27	$\sin 19^\circ 50'$	33,57	20,30
	36,27	$\sin 16 54$		
<b>Zweiter Versuch.</b>				
<b>Eine Zinn-Kupfer-Kette</b>				
	26,27	$\sin 9^\circ 19'$	16,81	6,97
	36,27	$\sin 7 33$		
<b>Eine Zink-Kupfer-Kette</b>				
	26,27	$\sin 18^\circ 1$	17,78	13,62
	36,27	$\sin 14 36$		
<b>Säule daraus, Theorie</b>				
<b>Erfahrung</b>				
	26,27	$\sin 20^\circ 9'$	31,65	19,95
	36,27	$\sin 17 5$		
<b>Dritter Versuch.</b>				
<b>Eine Zinn-Kupfer-Kette</b>				
	26,27	$\sin 9^\circ 40'$	14,08	6,77
	36,27	$\sin 7 44$		
<b>Zwei Zink-Kupfer-Ketten</b>				
	26,27	$\sin 28^\circ 42$	27,69	25,91
	36,27	$\sin 23 54$		
<b>Säule daraus, Theorie</b>				
<b>Erfahrung</b>				
	26,27	$\sin 29^\circ 15'$	40,52	32,63
	36,27	$\sin 25 9$		

Wie man sieht sind die erhaltenen Resultate nicht frei von Anomalien; die Werthe der Kräfte und Widerstände schwanken merklich von einem Versuch zum andern; und eben so ist die Summe dieser Elemente bei den einzelnen Ketten verglichen mit den Elementen der Säule meistens immer etwas grösser als sie seyn sollte; allein dennoch sind die Anomalien, die sehr wahrscheinlich im Zinn ihre Ursache haben <sup>1)</sup>, nicht so bedeutend, dass ich mich nicht mit vollem Rechte zu den beiden Schlüssen befugt halten sollte:

1) Dass die elektromotorische Kraft von Zinn-Kupfer in den angegebenen Flüssigkeiten keineswegs der vom Zink-Kupfer gleich ist, sondern nur etwa halb so viel beträgt;

2) Dass das Gesetz der Säule auch bei diesen Ketten mit solcher Annäherung erfüllt wird, dass die

1) Wovon diese Schwankungen und Abweichungen herrühren, ist auszumitteln mir nicht vollkommen geglieckt, doch glaube ich nicht zu irren, wenn ich sie dem Zinn zuschreibe. Das Zinn nämlich, wenn es durch den Strom oxydiert wird, bekleidet sich mit einer Oxydschicht, die nicht, wie beim Zink, von der Schwefelsäure aufgelöst wird, sondern auf dem Metalle haften bleibt, und fast während so lange man den Strom unterhält, an Dicke zunimmt. Dadurch entstehen ähnliche Erscheinungen, wie die, welche man mit dem vieldeutigen Namen *Polarisation* belegt hat. Auf kurze Zeit, auf halbe Stunden und länger, giebt die Zinn-Kette einen recht constanten Strom, und, selbst bei sehr verschiedenen Widerständen (ich wandte successiv Drahtlängen von 7 bis 47 Zoll Neusilber von 1/16 Durchmesser an), zuweilen sehr nahe dieselben Werthe für die elektromotorische Kraft. Abg. zu andern Zeiten stellen sich anomale Sprünge ein, und im Allgemeinen bekommt man desto geringere Werthe für die elektromotorische Kraft je länger man, auch bei ungeschlossener Kette, das Zinn in der Säure stehen lässt. Könnte man die Oberfläche des Zinns unverändert in ihrem anfänglichen Zustand erhalten, so bin ich gewiss, würden alle diese Anomalien verschwinden. Dass übrigens die Widerstände der einzelnen Ketten von einem Versuch zum andern nicht immer gleich waren, hat einfach seinen Grund darin, dass auf die Gleichheit der Dimensionen, als eine für diese Untersuchung außerwesentliche Sache, nicht streng geachtet wurde.

*Abweichungen davon nur Nebenumständen zugeschrieben werden können.*

Es fragt sich nun wohl, inwiefern aus den obigen Resultaten eine Erklärung der von Hrn. Daniell beobachteten Erscheinung hervorgehe. Bei keinem der angeführten Versuche hatte die Hinzufügung der Zinn-Kette eine Schwächung des Stroms zur Folge, selbst nicht bei dem letzten, wo doch das Verhältnis in der Anzahl der Zink- und Zinn-Ketten das von 2 : 1 war, also dem beim Daniell'schen Versuch von 7 : 3 sehr nahe kam. Diese Erscheinung kann indes nicht befremden; sie hat lediglich ihren Grund in der Grösse des zum Behufe der Messung eingeschalteten Widerstands, der, den Draht der Sinusbusssole mit eingeschlossen, im Minimo immer der eines 26,27 Zoll langen Neusilberdrahtes von 4 Lin. Durchmesserr war. Bei kleinerem Werthe dieses Widerstandes würden die angeführten Versuche unfehlbar eine Stromschwächung dargeboten haben. Man sieht dies namentlich aus dem letzten Versuch. Angenommen, der hinzugefügte, außerwesentliche Widerstand wäre Null gewesen; dann würde die Stromstärke betragen haben:

$\frac{25,91}{27,69} = 0,9357$

$\frac{32,63}{40,52} = 0,8053$

also würde eine Schwächung des Stroms im Verhältnis 100 : 86 eingetreten seyn.

Aber dies Verhältnis bleibt weit unter dem von 15 : 2, welches Hr. D. beobachtete, obwohl, wie gesagt, die Anzahl der Ketten beiderlei Art bei seinem und meinem Versuch so ziemlich dieselbe war. Woher dieser außerordentliche Unterschied zwischen beiden Resultaten ist mir unbegreiflich; schon ein ganz roher Ueberschlag lehrt, daß eine gewöhnliche Erklärung dabei nicht ausreicht.

Angenommen nämlich, was Hr. D. auch annimmt,

und überdies aus dem letzten meiner Versuche annähernd hervorgeht, dass, bei Gleichheit der Dimensionen, der Widerstand in den Ketten beider Art gleich sey. Dann würde, wenn man einmal eine Säule aus sieben Zink-Kupfer-Ketten, und das andere Mal eine aus sieben Zink- und drei Zinn-Ketten hätte, und die elektromotorischen Kräfte beiderlei Ketten respective mit  $a$  und  $b$ , so wie den wesentlichen Widerstand mit  $x$  bezeichnete, das Verhältniss der Stromstärken in beiden Fällen seyn:

$$\frac{7a + 10x}{7x \cdot 7a + 3b} = \frac{10a}{7a + 3b}.$$

Selbst, wenn man  $b=0$  setzte, würde dies Verhältniss nur  $= \frac{10}{7}$ , also noch lange nicht  $= 7\frac{1}{2}$  seyn, wie

Hr. D. beobachtete. Man könnte  $b$  sogar *negativ* nehmen, und würde doch noch nicht auf diesen Werth gelangen.

Es müssen demnach bei dem Versuch des Hrn. D. ganz ungewöhnliche Umstände stattgefunden haben, Umstände, über die nur er allein genügende Auskunft zu geben vermag <sup>1)</sup>). Sehr zu wünschen wäre daher, dass der verdienstvolle Urheber der constanten Säulen sich zu einer Wiederholung seines — nur einmal angestellten — Versuchs entschliesse, und dabei die Messung der Stromstärke mit einem zu solchem Behufe weniger untauglichen Instrumente, als das Voltameter ist, vornehmen wollte. Ich kann, nach der Gesammtheit meiner Messungen, die kein der Theorie widersprechendes Resultat geliefert haben, nicht anders glauben, als dass auch er alsdann die beobachtete Anomalie verschwinden sehen würde.

1) Möglicherweise könnte die Ursache des Unterschiedes darin liegen, dass sich auf dem Zinn eine dicke Lage Oxyd gebildet hatte; möglich sage ich, denn da Hr. D. Stäbe anwandte, die gegen die Kupfersylinder eine relativ kleine Oberfläche darboten, so war an ihnen der Strom sehr dicht, offenbar viel dichter als bei meinen Versuchen, wo Zinn und Kupfer gleiche grosse Oberflächen besaßen.

**XII. Ueber die Elasticität starrer Körper;**  
**von Hrn. A. Masson.**

(*Ann. de chim. et de phys. Ser. III T. III p. 451. Mit einigen Abkürzungen.*)

Der Zweck einer Arbeit, deren erster Theil hier übergeben wird, besteht in einer abermaligen Untersuchung der Extensionen und Compressionen starrer Körper, in dem Studium der Wirkung der Wärme, Elektricität etc. auf Körper, die Kräften unterworfen sind, welche die Theilchen aus- oder aneinander zu bringen suchen, endlich in dem Vergleich der von der Erfahrung gelieferten Resultate mit denen der Rechnung. Indem ich gegenwärtig nur eine kleine Zahl der von mir entdeckten That-sachen veröffentlichte, wollte ich bloß die Wichtigkeit dieser Art von Untersuchungen zeigen, und mir die Früchte einer Arbeit sichern, die mir schon viel Mühe und Zeit gekostet hat.

Ich habe zunächst die Stäbe untersucht, deren Savart sich bei seinen schönen *Untersuchungen über die Longitudinal-Schwingungen* bedient hat <sup>1)</sup>). Es schien mir wichtig zu wissen, welche Modificationen etwa die Zeit in der Structur dieser Stäbe hervorgebracht habe. Ich experimentirte mit dem Messing, Stahl und Eisen, die in der Tafel p. 397 der erwähnten Abhandlung aufgeführt worden. Bei Anwendung derselben Meßmittel erhielt ich die Resultate, die neben denen Savart's in folgender Tafel aufgestellt sind.

1) *Annal. de chim. T. LXV p. 337.*

Belast. Kil.	Länge. Savart.	Verlän- gerung.	Länge. Masson.	Ver- läng.	Länge. Savart.	Verläng.	Länge. Masson.	Ver- läng.
			Messing.				Eisen	
0	950,82		958,44		950,50		964,50	
5	950,90	8	958,504	6,4	950,544		964,544	4,4
10	950,97	7	958,60	9,6	950,573		964,54	1,6
15	951,04	7	958,64	4	950,603		964,62	6
20	951,12	8	958,726	8,6	950,622		964,636	1,6
25	951,20	8	958,76	3,4	950,653		964,67	3,4
30	951,27	7	958,92	1,6	950,683		964,72	5
35			958,95	3				
Mittl. Verl.	7,51		7,29		3		3,66	

	Stahl.	Kupfer.						
0	950,25		955,96	4	950,58			
5	950,29	4	956,00	4,6	950,596			
10	950,34	5	956,046	3,4	950,656			
15	950,38	4	956,08	4,6	950,716			
20	950,41	3	956,126		950,776			
25	950,46	5			950,847			
30	950,50	4			950,906			
Mittl. Verl.	4,17		4,15		6,17			

Aus dieser Tafel ersieht man, dass die starren Körper sich nicht stetig, sondern sprungweise verlängern, eine Erscheinung, die man auch bei der Ausdehnung durch Wärme beobachtet. Der grosse Unterschied zwischen Savart's und meinen Resultaten hinsichtlich der Messing- und Eisenstäbe ließ mich anfangs fürchten, dass die Versuche Schwierigkeiten haben würden, die ich trotz der Sorgfalt, mehrmals die Versuche zu wiederholen, nicht überwinden könnte. Allein die Messungen an Eisen- und Stahlstäben, so wie die Mittheilung von Savart, dass er die unstetigen Verlängerungen oft beobachtet habe und als ein der Natur der Körper inwohnendes Phäno-

1) Vier und zwanzig Stunden später, bei derselben Temperatur, fand man 974,62; nun abermals mit 5 Kilogramm belastet, schwankte die Verlängerung innerhalb einer halben Stunde nicht merklich.

men betrachte, beruhigten mich wieder. In der That kann man aus p. 387 und 388 seiner Abhandlung ersehen, dass er in den Verlängerungen denselben Gang beobachtet hat. Wahrscheinlich haben die Theilchen der von mir abermals untersuchten Stäbe mit der Zeit eine neue Anordnung erlitten, welche auf die mittlere Elasticität und die Geschwindigkeit des Schalls keinen Einfluss hatte.

~~Die Körpertheilchen scheinen demnach unter Wirkung einer Zugkraft ihre Lage plötzlich aufzugeben, um in einen anderen, von der Stärke dieser Kraft abhängigen, Gleichgewichtszustand überzugehen, den sie erst nach einer mehr oder weniger langen Zeit erreichen.~~

~~Wenn man während dieser Bewegung die Kraft verstärkt, so kann diese grösser werden als nöthig ist für das Gleichgewicht in der Lage, welche die Theilchen ohne die Verstärkung der Kraft angenommen haben würden; sie überschreiten alsdann rasch diese Lage, und gehen langsam auf eine andere zu, wo sie eine mehr oder weniger lange Zeit bleiben.~~

Savart glaubte nicht, dass es ein stabiles Gleichgewicht für die Theilchen starrer Körper gäbe, vielmehr dass diese sich unter der Wirkung von Zugkräften in's Unbegrenzte von einander entfernen müssten, und daher Stäbe bei Belastung mit Gewichte sich zu Fäden ausziehen würden. Mir scheinen indeß alte Bauwerke zu beweisen, dass es für gegebene Spannungen entsprechende Gränz-Verlängerungen gebe, und ich habe daher einige Versuche in dieser Beziehung gemacht; wenn diese auch keine hinlänglich lange Dauer hatten, so scheinen sie mir doch die Idee einer Elasticitätsgränze zu bestätigen.

~~Ich nahm zwei neue Stäbchen, eins von Kupfer und eins von Zink, belastete sie successiv mit verschiedenen sehr kleinen Gewichten und erhielt so folgende Resultate:~~

~~100.0 mm, neunmal 12 auf dem stabilen zweiten angeholt & im~~

Belast. Kil.	Länge. Savart.	Verlän- gerung.	Länge. Masson.	Ver- läng.	Länge. Savart.	Ver- läng.	Länge. Masson.	Ver- läng.
			Messing.			Eisen		
0	950,82		958,44		950,50		964,50	
5	950,90	8	958,504	6,4	950,544	4	964,544	4,4
10	950,97	7	958,60	9,6	950,573	3	964,54	1,6
15	951,04	7	958,64	4	950,603	3	964,62	6
20	951,12	8	958,726	8,6	950,622	2	964,636	1,6
25	951,20	8	958,76	3,4	950,653	3	964,67	3,4
30	951,27	7	958,92	1,6	950,683	3	964,72	5
35			958,95	3				
Mittl. Verl.	7,51			7,29		3		3,66
			Stahl.			Kupfer.		
0	950,25	bais	955,96	4	950,53	bis		
5	950,29	4	956,00	4,6	950,59	6		
10	950,34	5	956,046	3,4	950,65	6		
15	950,38	4	956,08	4,6	950,71	6		
20	950,41	3	956,126		950,77	6		
25	950,46	5			950,84	7		
30	950,50	4			950,90	6		
Mittl. Verl.	4,12			4,15		6,17		

Aus dieser Tafel ersieht man, daß die starren Körper sich nicht stetig, sondern sprungweise verlängern, eine Erscheinung, die man auch bei der Ausdehnung durch Wärme beobachtet. Der große Unterschied zwischen Savart's und meinen Resultaten hinsichtlich der Messing- und Eisenstäbe ließ mich anfangs fürchten, daß die Versuche Schwierigkeiten haben würden, die ich trotz der Sorgfalt, mehrmals die Versuche zu wiederholen, nicht überwinden könnte. Allein die Messungen an Eisen- und Stahlstäben, so wie die Mittheilung von Savart, daß er die unstetigen Verlängerungen oft beobachtet habe und als ein der Natur der Körper inwohnendes Phäno-

1) Vier und zwanzig Stunden später, bei derselben Temperatur, fand man 974,62; nun abermals mit 5 Kilogramm belastet, schwankte die Verlängerung innerhalb einer halben Stunde nicht merklich.

men betrachte, beruhigten mich wieder. In der That kann man aus p. 387. und 388. seiner Abhandlung ersehen, dass er in den Verlängerungen denselben Gang beobachtet hat. Wahrscheinlich haben die Theilchen der von mir abermals untersuchten Stäbe mit der Zeit eine neue Anordnung erlitten, welche auf die mittlere Elasticität und die Geschwindigkeit des Schalls keinen Einfluss hatte.

Die Körpertheilchen scheinen demnach unter Wirkung einer Zugkraft ihre Lage plötzlich aufzugeben, um in einen anderen, von der Stärke dieser Kraft abhängigen, Gleichgewichtszustand überzugehen, den sie erst nach einer mehr oder weniger langen Zeit erreichen. Wenn man während dieser Bewegung die Kraft verstärkt, so kann diese grösser werden als nöthig ist für das Gleichgewicht in der Lage, welche die Theilchen ohne die Verstärkung der Kraft angenommen haben würden; sie überschreiten alsdann rasch diese Lage, und gehen langsam auf eine andere zu, wo sie eine mehr oder weniger lange Zeit bleiben.

Savart glaubte nicht, dass es ein stabiles Gleichgewicht für die Theilchen starrer Körper gäbe, vielmehr dass diese sich unter der Wirkung von Zugkräften in's Unbegrenzte von einander entfernen müssten, und daher Stäbe bei Belastung mit Gewichten sich zu Fäden ausziehen würden. Mir scheinen indess alte Bauwerke zu beweisen, dass es für gegebene Spannungen entsprechende Gränz-Verlängerungen gebe, und ich habe daher einige Versuche in dieser Beziehung gemacht; wenn diese auch keine hinlänglich lange Dauer hatten, so scheinen sie mir doch die Idee einer Elasticitätsgränze zu bestätigen.

Ich nahm zwei neue Stäbchen, eins von Kupfer und eins von Zink, belastete sie successiv mit verschiedenen sehr kleinen Gewichten und erhielt so folgende Resultate:

80.0 mm ausmuth 42 ai das strobaler zweckd angoldt & im  
caesemühle

Belastung: Kilogramm.	
1 ; 2 ; 3 ; 4 ; 5 ; 6 ; 7 ; 8 ; 9 ; 10 ; 11 ; 12	Verlängerung. Millm. Kupfer.
2 ; 4 ; 1 ; 0 ; 0 ; 5 ; 0 ; 0 ; 0 ; 0 ; 4 ; 0	Verlängerung. Millim. Zink.
0,0016 ; 0,004 ; 0,2 ; 0,07 ; 0,01 ; 0,01 ; 0,05 ; 0,09 ; 0,36 <sup>2)</sup> ; 0,06 ; 0,07	Mittlere Verlängerung des Kupfers = 0,65.

Das Zink beginnt unter geringen Belastungen zu fädeln, und folglich liegt seine Elasticitätsgränze wenig entfernt vom Ausgangspunkt. Dies hat mich verhindert in der Bestimmung seines Elasticitätcoefficienten genaue Resultate zu erhalten. Bei allen Versuchen über das Ausziehen ist es nothwendig, das Stäbchen lange Zeit unter dem Einfluss der letzten Belastung zu lassen, und sich zu versichern, dass die Verlängerung sich nicht ändere. In der That könnte man der Wirkung dieser Belastung einen Effect zuschreiben, welcher das Resultat einer continuirlichen Verlängerung wäre, und könnte somit grosse Fehler hinsichtlich der Elasticitätcoefficienten begehen.

#### Bestimmung der Elasticitätcoefficienten starrer Körper.

Bei der Messung von Ausziehungen, die Savart veröffentlichte, hatte derselbe den Zweck, den Längenunterschied der bei Longitudinal-Schwingungen von Stäben zwischen zwei Knotenlinien liegenden Stücken zu erklären, einen Unterschied, welcher, wie er gefunden,

1) Man lies das Kupferstäbchen zwei Tage lang mit 5 Kilogramm belastet; es veränderte sich nicht, und erlitt darauf für jedes Kilogramm mehr eine Verlängerung von 0,05 Millimeter.

2) Diese Verlängerung 0,36 wurde nach 24stündiger Belastung mit 10 Kilogramm gemessen; das Stäbchen hatte sich folglich in 24 Stunden um 0,029 Millimet. verlängert; darauf begann es sich continuirlich auszufädeln. — Ein anderes Zinkstäbchen von gleichem Durchmesser, mit 4 Kilogramm belastet, veränderte sich in 24 Stunden, um 6,08 Millimeter.

von ungleicher Ausdehnbarkeit der verschiedenen Theile dieser Stäbe hervorruht. Indem ich auf seinen Rath diese Untersuchungen wiederholte, wollte ich alle Elemente bestimmen, welche die Wissenschaft zur Aufstellung der Elasticitätsgesetze starrer Körper nöthig hat. Als Elasticitätscoëfficienten nehme ich in dieser Arbeit die Verlängerung, die ein Stab von der Längeneinheit und Querschnittseinheit, belastet mit der Gewichtseinheit, erfährt. Diese Zahl wird ausgedrückt, wie man sehen wird, durch die Verlängerung, welche ein der Einheit gleicher Stab unter Belastung mit seinem eigenen Gewichte annimmt. Um diese Coëfficienten zu erhalten, musste man die Dichtigkeit der geprüften Stäbe bestimmen. Alle Resultate meiner Untersuchungen sind in den folgenden Tafeln enthalten.

	Gesammte Länge.	Durchmesser gemess.   berechn.	Gewicht.	Verdrängt Wasser.	Dichte.	Temp.
Kupfer	1,319	2,77   2,79	71,925	8,060	8,913	1
Stahl	1,3184	2,77   2,79	62,625	8,070	7,75	2
Messing	1,3165	2,90   2,98	77,525	9,195	8,42	2
Eisen	1,315	2,90   2,98	70,865	9,155	7,73	2
Zink	1,039	3,12   3,10	55,665	7,815	7,1149	3

#### Verlängerung für 5 Kilogramm.

	Gemessene Längen		Verlängerung.			
	Gemessen.	Berechnet.	S.	M.	S.	M.
Kupfer	950,53		6,166		5,17	3,93
Stahl	950,25	955,96	4,166	4,15	3,81	6,456
Messing	950,82	958,44	7,51	7,28	6,40	3,44
Eisen	950,50	964,50	3	3,66	3,39	5,57
Zink		948,07		7,10		

Elasticitäts-Coefficienten  
in Zehn-Millionsteln ihres Werts.

	Gemessen.	Berechnet.	VWert von $\frac{\pi r^2 d \sigma^2 \lambda}{pt}$	M.
	S.	M.	S.	S.
Kupfer	7,07	5,93	11,695	
Stahl	4,16	4,03	10,698	10,35
Messing	9,30	8,95	11,503	11,06
Eisen	3,4	4,08	8,68	10,43
Zink		8,02	6,30	12,495

Akustische Resultate.

	Erzeugte Töne.	Schallgeschwindigkeit, die in der Luft = 1.
Kupfer	Sol <sub>5</sub>	12,21
Stahl	Si <sub>5</sub>	15,22
Messing	Mi# <sub>5</sub>	10,56
Eisen	Si	15,17
Zink	Si <sub>5</sub> Si <sub>1</sub>	11,85

Ich habe mich zu dieser Arbeit der aus den Dichten berechneten Durchmesser bedient, da sie mit genauer zu seyn schienen. Der kleinste Fehler in der directen Messung würde in dem Gewichte Unterschiede von mehren Grammen erzeugt haben, die nicht aus einer schlechten Wägung entspringen konnten, da die Waagen noch für 0,5 Centigramm empfindlich waren. Ueberdies habe ich mich überzeugt, dass in der directen Messung der Messing- und Eisenstäbe ein Fehler begangen, ihr Durchmesser viel zu gering geschätzt worden war.

Durch Analyse hat man gefunden, dass man, wenn man den Elasticitätscoefficienten eines Stabes mit dem Quadrat der Schallgeschwindigkeit in demselben multiplizirt, eine constante Zahl erhält, welche die Intensität der Schwerkraft vorstellt. Bei Ausführung dieser Rechnungen erhielt ich Zahlen, die diesem Gesetz so nahe kamen, dass man dasselbe als hinreichend genau betrach-

ten kann. Die Verlängerungen, welche Erfahrung und Rechnung geben, weichen nur um einige Tausendtel-Millimeter ab, und es ist fast unmöglich bei den Versuchen für so kleine Fehler einzustehen. Mithin wird eins der nützlichsten Gesetze der Mechanik von der Erfahrung bestätigt.

#### **Einfluss der Temperatur auf die Elasticität.**

Da ich bisher noch nicht im Stande war, Körper solchen hohen Temperaturen auszusetzen, wie ich ich es wünschte, so begnüge ich mich zu sagen, dass ich, innerhalb der bisherigen Gränzen meiner Versuche, d. h. zwischen  $-4^{\circ}$  und  $+20^{\circ}$ , keinen Unterschied in dem Verhältnisse der Verlängerungen gefunden habe. Die Elasticität wird also durch die Wärme nicht merklich verändert.

#### **Einfluss der Härtung auf die Elasticität.**

Die Härtung scheint keinen Einfluss auf die Elasticität auszuüben, wie schon Coulomb bei seinen Versuchen über die Torsion und Beugung von Stäbchen gefunden hat. Ich nahm eine Uhrfeder und maasf ihre Verlängerung, dann enthardtete ich sie und wiederholte den Versuch. Dabei erhielt ich unter successiven Belastungen von 4 Kilogramm folgende Resultate:

Gehärtete Feder 0 ; 1,4 ; 12,2 ; 8,4 ; 4,8 ; 0 ; 12,4 ; 6,6  
Enthärtete - 0 ; 0 ; 0 ; 12 ; 13,6 ; 9 ; 5 ; 11 ; 8 ; 4.

Die mittlere Verlängerung für 1 Kilogramm ist:

Gehärtete Feder	1,630 Centimet.
Enthärtete	1,739

#### **Von der Härte.**

Eisen, gehärteter und enthardteter Stahl zeigen keinen merklichen Unterschied in der Elasticität. Anders verhält es sich, wenn man ihre Härte untersucht. Zink, das die drei eben genannten Substanzen an Elasticität

weit übertrifft, ist doch viel weicher als sie. Aus der bloßen Elasticität der Körper kann man also nichts hinsichtlich ihrer Härte folgern. Nimmt man an, daß letztere Eigenschaft mit der Elasticitätsgränze innig verknüpft sey, so kann man den Unterschied zwischen gehärtetem Stahl, der so leicht bricht, und dem blau angelassenen Stahl, der sich, ohne zu brechen, biegen läßt, nicht erklären. Ich habe nun gesucht, diese verschiedenen Eigenschaften bei Stahlsorten in verschiedenen Zuständen zu studiren, habe aber davon abstehen müssen wegen der Schwierigkeiten, Stahlstäbe von einiger Länge zu härten, ohne sie zu entstalten, oder Drähte von einiger Länge zu handhaben, ohne sie zu zerbrechen.

#### Verhältniss zwischen der Elasticität starrer Körper und ihrem Atomgewicht.

Multiplicirt man den Elasticitätscoëfficienten eines einfachen Körpers mit einem Multiplum oder Submultiplum seines Aequivalents, so erhält man eine constante Zahl. Auffallend ist dieses Resultat beim Zink, Kupfer und Eisen. Obgleich ich diese Thatsache nur dem Zufall zuschreibe, so glaube ich sie doch angeben zu müssen, weil man, bei so schwierigen und so wenig vorgerückten Forschungen, wie die der Molecular-Physik, keine Angabe, die von Werth seyn könnte, vernachlässigen darf.

#### Producte der Elasticitäten in die Atomgewichte.

$$\text{Eisen } 0,384 \times 2 \times 3,39 = 2,63$$

$$\text{Kupfer } 0,593 \times 4,03 = 2,39$$

$$\text{Zink } 0,063 \times 3,95 = 2,48.$$

Nimmt man für Zinn und Kupfer die von Chladni gegebenen Schallgeschwindigkeiten an, so erhält man:

	Schallgeschwindigk., Elasticitäts- die der Luft = 1.	Elasticitäts- coëfficient.	Product derselben in die Aequivalent.
Zinn	7,5	15,725	$15,725 \times \frac{1}{5} (7,35) = 2,31$
Silber	9,0	1,092	$1,092 \times \frac{1}{9} (6,75) = 2,45$

Seitdem ich der Academie diese Abhandlung übergeben, habe ich die Schallgeschwindigkeit im Zinn abermals bestimmt, auch die im Blei dazu. Hr. N. Savart, der die Güte hatte mich dabei zu unterstützen, bediente sich dazu der Stimmgabel, mit welcher sein Bruder beständig die Schallgeschwindigkeiten bestimmt hatte. Die Resultate waren folgende.

### Z i n n.

Das angewandte war das im Handel unter dem Namen Körnerzinn bekannte, welches für das reinsteste gilt.

Nachdem es lange kalt geschmiedet und dann ausgewalzt worden ist, erhält man es so weich wie Blei und sehr homogen; es zeigt kein krystallinisches Gefüge und knistert nicht beim Biegen <sup>1)</sup>). Der Charakter des Zinns verschwindet also gänzlich, wenn man durch hinlänglich fortgesetztes Schmieden und Walzen (*corroyages*) sein krystallinisches Gefüge zerstört hat. Die Stäbe, welche ich hatte durch den Drahtzug gehen lassen, besaßen etwa 3 Millim. Durchmesser und keine Consistenz. Sie unterschieden sich in dieser Beziehung nicht von Bleistäben gleichen Durchmessers.

	Länge.	Töne.	Schallgeschwindigkeit, die in der Luft = 1.
Stab No. 1	0",70	<i>si<sup>b</sup></i> , +	7,79
- - 2	0 ,71	<i>si<sup>b</sup></i> , -	7,84
- - 3	1 ,15	<i>re<sub>s</sub></i> , }	
- - 4	1 ,15	<i>re<sub>s</sub></i> , }	7,9654.

Die Schallgeschwindigkeit wächst also mit der Länge der Stäbe. Dies scheint anzudeuten, dass für starre Säulen

1) Dies ist eine den Zinnarbeitern nicht unbekannte Thatsache. Ich selbst besitze, zu galvanischen Versuchen, schon seit einigen Jahren Platten von über einer Linie Dicke, die aus einem gewalzten Streifen des reinsten Zinns geschnitten sind, und beim Biegen durchaus nicht knistern.

len, wie für gasige, das Gesetz der Längenschwingungen nur richtig ist, wenn die Länge der Stäbe sehr gross ist, in Bezug auf ihre Breite. Nunmehr man die letzte Schallgeschwindigkeit, so giebt die Rechnung für den Elastizitätscoëfficienten des Zinns  $\frac{g}{\nu^2} = 14,103$ .

#### B l e i.

Ich gebrauchte das zu Silberproben dienende arme Blei, und ließ Stäbe von 3 Millim. Durchmesser daraus ziehen. Sie hatten keine Consistenz, und es machte viele Mühe sie in Schwingung zu versetzen. Indes sind die Töne, welche sie geben, recht scharf und sehr leicht wahrzunehmen.

	Länge.	Töne.	Schallgeschwindigkeit, die in der Luft = 1.
Stab No. 1	0",70	$ut_5 \frac{8}{3}^0$	4,2560
- - - 2	0 ,67	$ut\#_5 \frac{8}{3}^0$	4,2439
- - - 3	1 ,15	$mi_4 \sqrt{\frac{2}{3}}^0$	4,3348.

Mithin nimmt die Schallgeschwindigkeit mit der Länge zu, wie beim Zinn. Der berechnete Coëfficient ist  $\frac{g}{\nu^2} = 48,826$ .

Das Blei zeigt die Sonderbarkeit, dass seine Schallgeschwindigkeit fast der des Wassers gleich ist. Gemeinlich nimmt man an, dass die Schallgeschwindigkeit bei starren Körpern grösser sey als bei Flüssigkeiten, und bei diesen grösser als bei Gasen. Das Blei ist das erste Beispiel eines starren Körpers, bei welchem die Schallgeschwindigkeit nicht grösser als bei Flüssigkeiten ist. Die absolute Geschwindigkeit des Schalls in demselben ist = 1443,48 Meter, die im Wasser = 1435 Meter.

**XIII. Ueber die Erscheinungen bei einer freien und der Wirkung der Schwerkraft entzogenen Masse Flüssigkeit; von J. Plateau.**

(Fortsetzung der im vorigen Bande, S. 517, beschriebenen Beobachtungen; aus dem *Bulletin de Bruxelles* vom Hrn. Verf. mitgetheilt.)

Der Verf. hat seine neuen Untersuchungen insbesondere auf die Capillarwirkungen gerichtet. Bei seinen neuen Versuchen, die er in einem gröfseren Maafsstabe als die ersten anstellen wollte, traf er anfangs viele Schwierigkeiten an, die hauptsächlich daraus entsprangen, daß die umgebende Flüssigkeit, welche das Gefäß und die Röhre füllt, im Moment, wo man letztere eintaucht, bald die Schicht der anderen Flüssigkeit, die das Innere der Röhre benetzt, zu verdrängen sucht. Wenn es z. B. Oel ist, das sich in der Röhre erheben soll, und wenn die Röhre etwas lang ist, so sieht man bald, während des Steigens der flüssigen Säule, die Oelschicht, welche zuvor das Innere der Röhre nässt, sich stellenweise in den von ihr eingenommenen Theil von dieser zurückziehen und sich an gewissen Stellen anhäufen. Als dann ist die Continuität der Oelschicht unterbrochen und das Steigen hört auf; bisweilen wird die obere Fläche der gehobenen Säule sogar convex und das Oel sinkt langsam wieder herab. Dieser Abbruch in der Continuität ist noch rascher, wenn man den Versuch in umgekehrter Weise anstellt, d. h. wenn es das weingeistige Gemenge ist, welches steigen soll, und wenn demgemäß das Oel im Gefäß enthalten ist und dieses die Röhre füllt, im Moment, wo man dieselbe eintaucht. Dann ist es oft sogar unmöglich, einen Anfang von Steigen zu erhalten.

Diese Schwierigkeiten hat der Verf. vollständig gehoben, dadurch, daß er das Innere der Röhre, wenn

das Oel darin steigen soll, mit einer leichten Schicht von Schmalz überzieht, und, wenn das alkoholische Gemenge steigen soll, mit einer ähnlichen Schicht von arabischem Gummi. Es ist unnöthig hinzuzufügen, daß man überdies zu Anfange des Versuchs das Innere der Röhre im ersten Falle mit dem Oel, im zweiten mit dem Weingeist benetzen müsse. Mit Hülfe dieser Vorsichtsmaaßregeln bleiben die Röhren vollständig benetzt mit ihren respectiven Flüssigkeiten bis zu Ende der Versuche. Und das gilt nicht bloß von Röhren von einem Centimeter und mehr im Durchmesser, und von zehn und einigen Centimetern in Höhe, sondern von Röhren von 15 Millimetern im Durchmesser und 40 Centimetern Höhe.

In Betracht der großen Zähigkeit des Oels, woraus ein großer Anwuchs des Widerstands entspringt, in dem Maße als die Säule dieser Flüssigkeit sich hebt, hatte der Verf. geglaubt, das Steigen müsse eine Gränze haben, und das bestätigten auch bisher seine Versuche. So stieg in einer Röhre von 14 Millimeter Durchmesser, das Oel mit verlangsamter Bewegung bis zur Höhe von 26 Centimetern, und dann blieb es stehen, obwohl das Rohr viel länger war.

Als er indess den andern Fall, das Steigen des weingeistigen Gemenges, theoretisch untersuchte und alle in diesem Falle wirkende Kräfte in Erwägung nahm, kam er zu dem entgegengesetzten Schluss, daß in diesem Fall das Steigen der Flüssigkeit nicht nur keine Gränze haben dürfe, sondern auch mit beschleunigter Bewegung erfolgen müsse. Diese Voraussicht ist vollkommen von der Erfahrung bestätigt worden. Hier einige der erhaltenen Resultate. Die Zahlen sind die Zeiten, welche der Scheitel der Säule gebrauchte, um beim Steigen successiv eine Strecke von einem halben Decimeter zu durchlaufen.

Mit einer Röhre von einem Centimeter innerem Durchmesser und vierzig Centimetern Länge:

1.	Halb. Decinet.	82"	5.	Halb. Decimet.	56"
2.	-	75	6.	-	52
3.	-	69	7.	-	48
4.	-	62	8.	-	47.

Mit einer Röhre von demselben Durchmesser aber halber Länge:

1.	Halb. Decinet.	42"	3.	Halb. Decinet.	19"
2.	-	29	4.	-	13

Mit einer Röhre von 15 Millimet. innerem Durchmesser und 40 Centimet. Länge:

1.	Halb. Decimet.	54"	5.	Halb. Decimet.	42"
2.	-	48	6.	-	41
3.	-	46	7.	-	39
4.	-	43	8.	-	37.

Der Mangel eines Zählers hat dem Verf. nicht erlaubt, Bruchtheile von Secunden zu beobachten, und daher sind nur ganze Zahlen gegeben. Der Verf. setzt übrigens diese Beobachtungen fort, um sowohl in Bezug auf den Gang der Bewegung als auf den Einfluss der Dimensionen der Röhren die genauen Gesetze auszumitteln.

Der Ring, den man durch Rotation einer in Weinsteinschwebenden Oelkugel erhält, erinnert natürlich an den Saturnsring. Daraus entsprang der Wunsch, diese Art von Analogie weiter auszuführen, nämlich den Versuch so abzuändern, daß man zugleich einen Oelring und mitten darin eine isolirte Oelkugel erhalte. Dem Verfasser ist es gelungen, dies zu Stande zu bringen, indem er die Rotationsgeschwindigkeit des kleinen Apparats, welcher die Kugel in Drehung versetzt, weit größer macht, und diese Geschwindigkeit auf gewisse Weise abändert. Alsdann löst sich ein Ring ab und mittendrin bleibt eine isolirte Kugel.

**XIV. Versuche über den Siedpunkt des Wassers in Gefäßen von verschiedener Natur;**  
**von Hrn. F. Marce.**

(Aus einem Briefe an Hrn. Arago in den *Compt. rend.* T. XIV.  
 p. 586.)

Durch Untersuchungen über die Ursache der Veränderungen, welche man im Siedpunkt mehrerer Flüssigkeiten bemerkt, wenn sie in Gefäßen von verschiedener Natur enthalten sind, glaube ich folgende Thatsachen festgestellt zu haben:

1) Der Siedpunkt des destillirten Wassers schwankt in Glaskolben von  $100^{\circ},20$  bis  $102^{\circ}$  C., je nach den Umständen und besonders nach der Beschaffenheit des Glases. In allen Fällen bleibt die Temperatur des Dampfs von dem in Glasgefäßen siedenden Wasser sehr nahe gleich <sup>1)</sup>, und sie ist beständig um einige Hundertel eines Grades niedriger als der Siedpunkt des in einem Metallgefäß kochenden Wassers <sup>2)</sup>.

2) Von welcher Natur auch das angewandte Gefäß

1) Vergl. Rudberg in den Ann. Bd. XXXIV S. 257 und Bd. XXXV S. 627. P.

2) Zu allen diesen Versuchen gebrauchte ich lange und enge cylindrische Gefäße oder Ballone mit verlängertem Halse. Die Temperatur des Dampfs wurde im Moment seiner Bildung, und wenigstens einen halben Zoll über der Oberfläche der Flüssigkeit genommen. Die Thermometer, deren ich mich bediente, waren von Hrn. Noble, einem geschickten Künstler unseres Landes, verfertigt; obgleich empfindlich, hatten sie doch so grosse Grade, daß ich mittelst der Lupe 0,04 derselben ablesen konnte. Ich sah sorgfältig darauf, bei Bestimmung der Temperatur, sey es der Flüssigkeiten oder der Dämpfe, keine der Vorsichtsmaßregeln zu vernachlässigen, die von den Physikern, die sich mit dergleichen Arbeiten beschäftigt haben, empfohlen worden sind.

seyn mag, so ist die Temperatur des Wasserdampfs doch beständig niedriger als die der siedenden Flüssigkeit, aus welcher er sich erhob. Bei Anwendung von Glasgefäßen beträgt der Unterschied durchschnittlich  $1^{\circ},06$  C. Bei Metallgefäßen schwankt er von  $0^{\circ},15$  bis  $0^{\circ},20$ . Es giebt nur eine Ausnahme, die nämlich, wenn das Gefäß, sey es von Glas oder Metall, inwendig mit einer dünnen Schicht von Schwefel, Schellack, oder irgend einer andern, keine merkliche Adhäsion zum Wasser besitzenden Substanz überzogen ist. Nur in diesem Falle schien mir die Temperatur des Dampfs identisch dieselbe zu seyn wie die der Flüssigkeit, welche ihn hergab.

3) In einem Metallgefäß schien mir nicht, wie man insgemein annimmt, der Siedpunkt des Wassers der möglich niedrigste zu seyn für einen gegebenen Druck der Atmosphäre. Ich habe nämlich bemerkt, dass wenn man ein Metallgefäß und selbst einen Glaskolben inwendig mit einer dünnen Schicht Schwefel, Schellack oder irgend einer andern wenig Adbäsion zum Wasser besitzenden Substanz überzieht, der Siedpunkt des in diesem Gefäße enthaltenen Wassers  $0^{\circ},20$  bis  $0^{\circ},25$  C. niedriger ist als der in einem gewöhnlichen Metallgefäß.

4) Ich sagte, dass in Glaskolben der Siedpunkt des Wassers zwischen  $100^{\circ},25$  und  $102^{\circ}$  C. schwanke. Dies ist nicht nur vollkommen richtig für Glasgefäße, wie sie aus der Hand des Glasbläser hervorgehen, also für noch ungebrauchte. Ich habe nämlich bemerkt, dass gewisse Flüssigkeiten, die fähig sind, die fast beständig am Glase haftenden Unreinigkeiten zu lösen, durch längeres Verweilen in Glasgefäßen den Molecularzustand der Oberfläche dieser in gewissen Fällen bis zu dem Grade verändern können, dass dadurch das Sieden in auffallender Weise verzögert wird.

Nimmt man z. B. einen neuen Ballon oder Kolben von dünnem grünen Glase, in welchem das Sieden ungefähr bei  $100^{\circ},50$  C. stattfindet, lässt einige Stunden

concentrirté Schwefelsäure darin stehen, wäscht hierauf den Ballon mehrmals mit Wasser aus, bis man sich durch Anwendung von Chlorbarium überzeugt hat, dass es kein Atom Schwefelsäure mehr enthält, und erhitzt nun, mittelst einer Argand'schen Weingeistlampe, destillirtes Wasser darin bis zum Sieden, so beobachtet man Folgendes:

a) Vom Boden aus steigen wenige oder keine jener Luftblasen auf, die man gewöhnlich zu Anfange der Erhitzung von Wasser in einem gewöhnlichen Glasgefäß bemerkt.

b) Das Phänomen des *Singens (chant)* ist kaum wahrnehmbar, oder wenigstens erst von 95° C. an.

c) Wenn das Thermometer ungefähr auf 100° gelangt ist, bemerkt man nicht, wie für gewöhnlich, zahlreiche Dampfblasen gleichzeitig von allen Stellen der Innenfläche des Ballons aufsteigen. Nach eingetretenem Sieden bleibt das Thermometer nicht mehr stationär, wie es doch sonst gewöhnlich geschieht.

Folgendes ist der Vorgang, wenn der Ballon Schwefelsäure enthalten hat. Im Moment, wo das Thermometer 100° erreicht hat, sieht man eine kleine Anzahl grosser Dampfblasen sich schwierig vom Boden des Gefäßes ablösen, deren Entstehung das Thermometer nicht hindert langsam auf ungefähr 104° C. zu steigen. Verstärkt man die Weingeistflamme, so scheint man gleichsam die Dampfbildung zu erzwingen; indes entwickelt er sich immer nur mit Mühe und in grossen Blasen (*bulles ou bouffées*), die sich an der Oberfläche und im Innern der Flüssigkeit zu bilden scheinen, mehr als am Boden des Gefäßes. Bei jedem Aufstoss (*bouffée*) des Dampfs sieht man das Thermometer um einige Zehntel Grad fallen, um sogleich, nachdem die Blase (*bouffée*) entwichen ist, wieder zu steigen. Wenn man in diesem Augenblick die Weingeistflamme rasch verkleinert, so scheint das Sieden fast vollständig aufzu hören, und das Thermometer steigt schnell bis 105° und zuweilen gar bis 106°.

Bei dieser hohen Temperatur zeigt sich oft mehrere Sekunden lang nicht eine einzige Dampfblase, oder nicht ein einziges Zeichen, welches das gewöhnliche Sieden charakterisirt. Wenn das Wasser in diesem Zustande ist und man schüttet die kleinste Portion Eisenfeilicht hinein, so beginnt wiederum das Sieden mit außerordentlicher Lebhaftigkeit; jeder Gran des Metalls wird der Ausgangspunkt unzählbarer Dampfblasen, und sogleich fällt das Thermometer auf ungefähr  $100^{\circ}$  C. Begnügt man sich ein kleines Metallstück in die Flüssigkeit zu bringen, und daselbst schweben zu lassen, ohne damit den Boden zu berühren, so ist die Wirkung weit schwächer, und oft sinkt das Thermometer nicht unter  $103^{\circ}$ .

Die Schwefelsäure ist nicht die einzige Flüssigkeit, welche einem Glasgefäß die Eigenschaft ertheilt, das Sieden des Wassers zu verzögern. Concentrirtre Kalilauge bewirkt dasselbe, nur in geringerem Grade. Ich glaube sogar bemerk zu haben, daß die bloße Erhitzung eines neuen Glasballons bis zur Temperatur von 3 bis  $400^{\circ}$  C. eine analoge Wirkung hervorbringt; wenigstens ist es mir einmal gelückt durch diesen Proceß das Sieden des Wassers bis  $105^{\circ}$  zu verzögern. Das Wasser ist nicht die einzige Flüssigkeit, welche diese Verzögerung im Sieden zeigt; Alkohol thut dasselbe. So konnte Alkohol von 0,810 Dichtigkeit in einem Ballon, welcher Schwefelsäure enthalten hatte, bis zur Temperatur  $82^{\circ},5$  C. gebracht werden, während derselbe Alkohol in einem gewöhnlichen Ballon bei  $79^{\circ}$  C. in volles Sieden gerith.

Schließlich bemerke ich noch, daß mir die meisten der obigen Phänomene ihre Erklärung in einer Molecular-Adhäsion des Wassers zu finden scheinen, einer Adhäsion, die sich mit dem Zustande dieser Substanz auffallend verändert, und die, wenn man diese Substanz von jeder Unreinigkeit oder jedem fremden Stoff befreit, bedeutend zunimmt. In Folge dieser Adhäsion, welche auf den höchsten Grad gebracht wird, wenn man durch Schwei-

felsäure oder Kalilauge das Glas von diesem oft mit großer Kraft daran haftenden Firniß oder unsühlbaren Staub befreit, können Wasser und Alkohol auf eine beträchtlich höhere Temperatur gebracht werden als man bisher geglaubt hat, ohne daß das Thermometer jenen standfesten Punkt erreicht, der das Sieden charakterisiert. Endlich füge ich noch hinzu, daß der obige Versuch eben so gut gelingt, wenn man den Ballon mit Wasser, statt durch eine Weingeistlampe, in einem Oelbade bis zu einer dem Siedpunkt nahe kommenden Temperatur erhitzt.

**XV. Bemerkung zu einer Stelle im Aufsatz von W. H. Miller über die Axen optischer Elasticität in hemi-prismatischen Krystallen.**

Mr. Dr. Ewald hieselbst hat mich darauf aufmerksam gemacht, daß der in diesem Aufsatz bei Gelegenheit des Augits (Annal. Bd. LV S. 629) erwähnte Irrthum, hinsichtlich der Einsachheit der Krystalle dieses Minerals, zuerst von ihm durch am Diopsid gemachte und in seiner 1837 gedruckten Dissertation veröffentlichte Beobachtungen, die auch später auszugsweise in das „Handbuch der Optik von Radicke“ (Bd. I, 1839, S. 383) übergegangen sind, berichtet worden ist.

Zur näheren Erläuterung dieses Gegenstandes mag Folgendes dienen. Man war früher der Meinung, daß der Diopsid, obgleich dem 2- und - 1 - gliedrigen Krystallsystem angehörig, sich dennoch hinsichts der Farben der beiden Ringsysteme, welche er im polarisirten Lichte zeigt, nicht analog den anderen 2- und - 1 - gliedrigen Krystallen, z. B. dem Gyps, verhalte, sondern analog den 2- und - 2 - gliedrigen Krystallen, wozu der Aragonit, der Salpeter u. s. w. gehören<sup>1)</sup>. Dr. Ewald

1) Siehe Poggendorff's Annal. Bd. XXXV S. 380 und Bd. XXXVII S. 374.

fand, dass diese Meinung nur daher entstanden war, dass alle Diopside aus dem Zillerthale, wohl die einzigen, die man zu optischen Versuchen angewandt hatte, Zwillingskrystalle sind, in welchen die beiden Individuen die Abstumpfungsfläche der scharfen Seitenkante der Säule mit einander gemein haben, während, in Beziehung auf diese Fläche in beiden Individuen alles symmetrisch liegt, und dass, indem man aus einem solchen Zwillingskrystall Platten senkrecht auf die Axe herausschneiden ließ, man in diesen nicht die beiden Ringsysteme eines Individuum betrachtete, sondern zwei Ringsysteme zweier verschiedener Individuen, deren symmetrische Stellung gegen einander Symmetrie in den Farbenerscheinungen hervorbringen musste, so wie man die beiden anderen Ringsysteme beider Individuen ebenfalls mit symmetrischen Farben sieht, wenn man eine Platte beobachtet, deren Ebenen parallel der in ihr enthaltenen Zwillingsgränze sind. Hr. Dr. E. fand nun ferner, dass, wenn man die beiden Individuen trennt und aus einem derselben eine Platte schleift, in der man beide, diesem einen Individuum angehörigen Ringsysteme unter gleichem Winkel gegen die Normale der Platte; d. i. unter gleichem Winkel, gegen die Mittellinie der beiden optischen Axen sieht, diese beiden Ringsysteme in der That, in Beziehung auf ihre Farben sich nicht mehr symmetrisch verhalten, sondern unsymmetrisch, wie beim Gyps, und dass also die Erscheinungen am Diopsid einem allgemeinen Gesetz, dass Mangel an Symmetrie in der Krystallform, wie er sich in der Endigung der 2-und-1-gliedrigen Krystalle findet, auch Mangel an Symmetrie in den Farben der beiden Ringsysteme nach sich ziehen müsse, nicht mehr entgegenstehen.

P.

## XVI. Berichtigende Zusätze zur Abhandlung des Hrn. Prof. Naumann.

[Diese Berichtigungen wurden mir von dem gelehrten Hrn. Verfasser über-sandt, um sie gehörigen Orts in der Abhandlung anzubringen; leider ließen sie aber zu spät ein, als dass diels noch vor dem Druck hätte geschehen können. Ich erlaube mir daher, sie nachträglich zu geben. P.]

In der Ueberschrift S. 1 lese man *Blattstellung vieler Pflanzen* statt *Blattstellung im Pflanzenreich*; ferner S. 2 Z. 23 schalte man ein nach dem Worte „*Entdeckungen*“ die Worte „*Schimper's und*“ Endlich ist auf S. 28 der dritte Absatz folgendermaßen zu lesen:

„Der einfache Quincunx ist es, welcher vielen wirteligen Blattstellungen zu Grunde liegt. So entsprechen die paarweise gegenüberstehenden Blätter mit alternirenden Paaren (die alternirenden zweigliedrigen WVirsel) einem in zwei Cyclen ausgebildeten binären Quincunx, während die Stellung der Scheidenzähne und Zweige der Equiseten einen vielfach wiederholten binären Quincunx repräsentirt. Andere Blattwirsel entsprechen anderen Varietäten des einfachen Quincunx, welche in zwei- oder mehrfach wiederholten Cyclen zur Ausbildung gelangt sind. Aber auch der zusammengesetzte Quincunx muss wirtelige Blattstellungen liefern, sobald er in wiederholten Cyclen um den Stamm herum ausgebildet ist. So können z. B. an *Pinus picea* und *Pinus sylvestris* zweigliedrige WVirsel dadurch entstehen, dass das Gesetz  $\frac{n}{m}$  zwei Mal um den Stamm herum erfüllt ist. Bedeutet  $r$  die Repetitionszahl des Cyclus, so kann man jede wirtelige Blattstellung im Allgemeinen durch  $r \left( \frac{n}{m} \right)$  ausdrücken; ist  $n=0$ , so entstehen WVirsel mit unmittelbar über einander stehenden Blättern, wie bei *Galium* und anderen Pflanzen.“

Das ist sehr unvollständig, als zu verbauen, um logisch aufzufassen, und es ist nicht nachzuweisen, ob Logik vom Logischen abweichen kann, was durch verschiedene Logiken nachgewiesen werden müsste.